

**Räumliche Variabilität des Herbizidtransports
in einem Sandboden
– Messung und Modellierung –**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

DISSERTATION

von Christine Zander
aus Bad Harzburg

1. Referent:	Prof. Dr. J. Richter
2. Referentin:	Prof. Dr. I. Kögel-Knabner
eingereicht am:	12. Februar 1998
mündliche Prüfung am:	09. Oktober 1998
Druckjahr:	1998

Abstract

This thesis deals with the measurement and modelling of the spatial variability of pesticide transport at the field scale. The experimental work was carried out as part of the Collaborative Research Project 179 "Water and Matter Dynamics in Agro-Ecosystems" of the German Research Society (DFG). In the winter of 1994/95, a field scale experiment was set up on a sandy field plot of about one hectare total size. 2.1 kg ha^{-1} active substance of the phenyl urea herbicide Chlortoluron was applied post emergence in a conventional formula on conventionally tilled winter barley field. On this site, a regular grid of $12 \times 10 \text{ m}$ was laid out. At day 33, 61 and 136 after application, corresponding to 60, 130 and 353 mm of natural precipitation, respectively, soil samples were taken as coherent columns of 30 cm length at 30 distinct points in the field. They were divided into increments of 3 cm resulting in 10 samples per point and date and 900 samples altogether.

A routine method was developed and the total amount of Chloroluron in each increment was measured by HPLC/UV after a methanolic extraction and a solid phase extraction. Each column was subsequently bulked and the organic carbon content was measured by dry combustion. Air-dried soils of 8 sampling points from the first sampling date were bulked separately to each column between 9 and 24 cm depth to measure sorption/desorption isotherms. One sorption/desorption isotherm was measured at a field mixed sample at 3°C and 20°C , respectively.

Concentration profiles of Chlortoluron as well as displacement depths showed spatial variability with a coefficient of variation (CV) between 30 and 40 %, but were not spatially correlated. About 1 % of the applied mass underwent fast transport and were leached from the A_p -horizon by the first 60 mm of precipitation. The distribution of organic carbon varied by a CV of 16 % around a mean of 1.02 % and was found to be spatially correlated with a correlation length of 60 m. Displacement depths and organic carbon content were only correlated after 353 mm of precipitation.

A kinetic two stage sorption model and the Freundlich-equation were fitted to the sorption/desorption isotherms to obtain parameters for a deterministic transport model based on the convection-dispersion equation. Spatial variability was taken into account in two ways using parameters of the isotherms measured individually and the stochastic Monte-Carlo approach, respectively.

The sorption model fitted sorption/desorption data very well, while the Freundlich-equation overestimated the sorption parameters. The results of transport simulation were found to be highly dependent on the temperature of parameter determination, but less dependent on sorption kinetics. Parameters determined at mixed field samples predicted the displacement depth quite well, but underestimated vertical dispersion considerably. Best agreement between model and measured data was achieved when spatial variability was considered. Maximum profile concentration and the spreading of the displacement peak were predicted very well using parameters of the individually measured isotherms as well as the Monte-Carlo approach.

INHALTSVERZEICHNIS

1.0	Einführung	1
1.1	Einleitung und Problemstellung	1
1.2	Versuchsfragen	3
2.0	Theorie des Stofftransports im Boden	4
2.1	Einleitung	4
2.2	Stofftransport in einer Bodensäule	4
2.3	Transport sorptiver Stoffe	6
2.4	Der Begriff der Sorptionsisotherme	6
2.5	Sorptionskinetik	7
3.0	Material und Methoden	9
3.1	Charakteristik des Herbizids	10
3.2	Auswahl und Beschreibung des Standortes	11
3.2.1	Bodenmaterial	11
3.3	Freilandversuch	12
3.3.1	Witterungsverlauf	12
3.3.2	Applikation	14
3.3.3	Probenahme	14
3.3.3.1	Applikationskontrolle	15
3.3.3.2	Verlagerungsversuch	15
3.3.3.3	Isothermen	15
3.4	Chemische und physikalische Analyse	16
3.4.1	Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (C_{org})	16
3.4.2	Bestimmung des gravimetrischen Wassergehalts	16
3.4.3	pH-Wert und Korngrößenverteilung	16
3.4.4	Extraktionsversuch	16
3.4.4.1	Ermittlung der Extraktionszeit für einen methanolischen Extrakt	17
3.4.4.2	Ergebnis des Extraktionsversuchs	19
3.4.5	Bestimmung des Chlortoluron-Gesamtgehalts	19
3.4.6	Sorptions/Desorptionsisothermen	20
3.5	Reagenzien, Gefäße und Geräte	22

3.6	Mathematische Methoden	23
3.6.1	Allgemeine Statistik	23
3.6.2	Verlagerungstiefen	24
3.6.3	Verteilungsfunktionen	24
3.6.4	Geostatistik	25
3.6.5	Abbau	26
3.7	Begriffsdefinitionen	26
4.0	Ergebnisse und Diskussion	27
4.1	Verteilung des organischen Kohlenstoffs (C_{org})	27
4.1.1	Vertikale Variabilität	27
4.1.2	Horizontale Variabilität	30
4.1.3	Räumliche Abhängigkeit der C_{org} -Gehalte	31
4.1.4	Diskussion	31
4.2	Sorption und Verlagerung von Chlortoluron	32
4.2.1	Sorptions/Desorptionsisothermen	32
4.2.1.1	Feldmischisothermen	32
4.2.1.2	Einzelisothermen	35
4.2.1.3	Abhängigkeit des Freundlich-Parameters k_{ad} vom C_{org} -Gehalt	37
4.2.1.4	Verteilungskoeffizient k_D	38
4.2.2	Verlagerungsversuch	40
4.2.2.1	Applikationsverteilung und flächenbezogene Konzentrationen	40
4.2.2.2	Feldgemittelte Konzentrationsprofile	43
4.2.2.3	Einzelne Konzentrationsprofile	45
4.2.2.4	Verlagerungstiefen	45
4.2.2.5	Räumliche Abhängigkeit der Verlagerungstiefen	48
4.2.2.6	Abhängigkeit der Verlagerungstiefen vom C_{org} -Gehalt	48
4.2.2.7	Zusammenhang zwischen den Verlagerungstiefen und den k_{ad} -Werten	50
4.2.2.8	Einfluß der Korngrößenverteilung auf die Verlagerung	50
4.2.3	Abbau	52
4.2.4	Diskussion	53
4.2.4.1	Diskussion der Isothermen	53
4.2.4.2	Diskussion des Verlagerungsversuchs	55

5.0	Simulation	.61
5.1	Modellansätze	.61
5.1.1	Beschreibung der Sorption mit dem Freundlich-Ansatz	.61
5.1.2	Beschreibung der Sorption und Verlagerung mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell	.61
5.1.3	Beschreibung der horizontalen Variabilität durch Monte-Carlo Simulation	.65
5.2	Simulationen	.67
5.3	Parametrisierung	.67
5.3.1	Parametrisierung der Sorptionssimulation	.67
5.3.2	Variabilität der Sorptionsparameter	.71
5.3.3	Parameter der Verlagerungssimulation	.72
5.3.4	Parameter der Monte-Carlo Simulation	.74
5.4	Simulationsergebnisse	.75
5.4.1	Freundlich-Ansatz und wahres Gleichgewicht	.75
5.4.2	Kinetisches Transportmodell	.79
5.4.3	Punktsimulationen	.79
5.4.4	Regional-Modell	.83
5.4.5	Monte-Carlo Simulation	.85
5.5	Abschließende Betrachtung	.87
6.0	Schlußfolgerungen	.89
7.0	Zusammenfassung	.91
8.0	Literatur	.93
9.0	Anhang	.103

1.0 Einführung

1.1 Einleitung und Problemstellung

Seit der zunehmenden Intensivierung und Industrialisierung der Landwirtschaft in den letzten Jahrzehnten gelangen in zunehmendem Maße organische und anorganische Schadstoffe sowie Pflanzenschutzmittel und Wachstumsförderer in den Boden (*Richter, 1986*). Im Jahr 1991 betrug allein für Pflanzenschutzmittel der Inlandsabsatz im gesamten Bundesgebiet 37 000 t reine Wirksubstanz. Davon entfielen 53 % auf Herbizide, gefolgt von Fungiziden und Insektiziden (*Umweltbundesamt, 1994*).

Pflanzenschutzmittel unterliegen im Boden einer Reihe von chemischen und physikalischen Vorgängen. In Abhängigkeit von ihrer chemischen Struktur und den Eigenschaften der Böden, auf die sie aufgebracht werden, zeigen sie große Unterschiede in ihrem Verhalten bezüglich Verdampfung, Löslichkeit, Adsorption, Desorption, Abbau und Transport. Die in den Anfängen des Pflanzenschutzmitteleinsatzes weit verbreitete Meinung, daß diese Stoffe durch Sorption und Abbau vollständig aus dem dynamischen System des Stofftransports entzogen würden (z.B. *Hance, 1979*), ist seit Mitte der achtziger Jahre durch eine Vielzahl von Pflanzenschutzmittelfunden in Grund- und Oberflächenwässern widerlegt worden (z.B. *Wehtje et al., 1984; Ahlsdorf et al., 1987; Hance, 1987; Pestemer et al., 1993*). Als Hauptursache für das Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser ist ihre Auswaschung aus Ackerböden identifiziert worden. Zwar ist die Zahl der Funde in der Bundesrepublik wieder rückläufig, doch 1992 wurden in einer flächendeckenden Studie des Umweltbundesamtes noch in 9,7 % der untersuchten Brunnen Pflanzenschutzmittel nachgewiesen.

Zu den am häufigsten im Grundwasser nachgewiesenen Substanzklassen gehören Triazine und Phenylharnstoffe. Während die Anwendung einiger Triazin-Wirkstoffe aufgrund früherer Funde bereits verboten wurde, dürfen Phenylharnstoffherbizide weiter ausgebracht werden. Ein typischer Vertreter dieser Klasse ist das Chlortoluron. Es wird auf Wintergetreide angewandt und wirkt gegen zweikeimblättrige Unkräuter. In der Studie des Umweltbundesamtes trat Chlortoluron mit einem Anteil von 15 % am häufigsten von allen Phenylharnstoffen in den untersuchten Proben auf.

Das Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln im Grundwasser offenbart die Grenze unseres Verständnisses von Transportprozessen im Boden. Neben der experimentellen Messung in Labor- und Feldversuchen wurden seit Anfang der 70er Jahre mathematische Simulations-

modelle entwickelt, über die *Addiscott & Wagenet (1985)*, *Jury et al. (1991)*, und *Mackay et al. (1992)* einen Überblick geben. Im allgemeinen fordern diese Transportmodelle zu ihrer Lösung Randbedingungen, wie sie nur im Laborexperiment angenommen werden können, z.B. homogenen Boden und lineares Sorptionsverhalten und werden an Parametersätzen, die im Labor ermittelt wurden, validiert. Wie *Hance (1981)* und *Elabd et al. (1986)* zeigten, sind Ergebnisse aus Laborexperimenten aber nicht immer auf Feldbedingungen übertragbar. Pestizide, die im Labor als immobil eingestuft wurden, wurden unter Freilandbedingungen über große Strecken transportiert (*Jury et al., 1986*). Diese Inkonsistenz zwischen Labor- und Feldexperimenten kann durch räumliche Variabilität erklärt werden, die ein wesentliches Merkmal von Ackerböden ist und durch zufällige Inhomogenitäten hervorgerufen wird. Sie muß bei einer Übertragung von Modellen aus dem Labor auf das Freiland berücksichtigt werden (*Richter, 1996*).

Zur Modellierung der räumlichen Variabilität sind wichtige Modellansätze von *van der Zee & van Riemsdijk (1987)* und *Jury & Gruber (1989)* entwickelt worden. Die Validierung solcher Ansätze erfordert Transportversuche in großem Maßstab unter natürlichen Feldbedingungen, von denen bisher nur wenige durchgeführt wurden (z.B. *Butters, 1989*). Für Pestizide liegen Untersuchungen der räumlichen Variabilität auf Schlagebene und deren Modellierung von *Cambardella et al. (1994)* und *Jaynes et al. (1995)* auf lehmigem Substrat vor. An Daten aus Feldversuchen in Sandböden besteht weiterhin Bedarf (*Flury, 1996*).

Mit der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, diese Lücke zu schließen. In einem ca. 1 ha großen Freilandversuch wurde unter natürlichen Bedingungen die räumliche Variabilität des Transports in einem Sandboden am Beispiel des Phenylharnstoffherbizids Chlortoluron untersucht. Neben umfangreichen Messungen zur Variabilität der Konzentrationsverteilungen und Verlagerungstiefen von Chlortoluron im A_p-Horizont war die Untersuchung des Gehalts an organischem Kohlenstoff und dessen räumlicher Zusammenhang mit dem Verlagerungsverhalten Gegenstand der Arbeit. Zur Modellierung wurde an Laborisothermen das Sorptions/Desorptionsverhalten des Herbizids studiert und mit Hilfe eines kinetischen Sorptionsmodells Parameter an diese Daten angepaßt. Das Sorptionsmodell wurde mit einem eindimensionalen deterministischen Transportmodell gekoppelt und dieser Ansatz mit verschiedenen Parametersätzen getestet. Zur Berücksichtigung der räumlichen Variabilität wurde zum einen das stochastische Element der Monte-Carlo Simulation angewendet, zum anderen die Verteilung der Parameter im Feld explizit berücksichtigt. Abschließend wurden die Ergebnisse mit den gemessenen Daten verglichen.

1.2 Versuchsfragen

Als Leitfaden für die Untersuchungen der Bodenproben sowie für die Bestimmung der Sorptionsparameter und die Simulationen mit verschiedenen Modellansätzen dienten folgende Versuchsfragen:

- 1.) Wie sind die Verlagerungstiefen von Chlortoluron und der C_{org} -Gehalt unter natürlichen Witterungs- und konventionellen Bearbeitungsbedingungen im A_p -Horizont verteilt?
- 2.) Sind Verlagerungstiefen und C_{org} -Gehalt räumlich korreliert?
- 3.) Mit welchem Modellansatz läßt sich das Sorptionsverhalten im Labor beschreiben?
- 4.) Läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem Sorptionsverhalten im Labor und Bodenkenngößen im Feld ableiten?
- 5.) Unter welchen Bedingungen muß ein Parametersatz im Labor erstellt werden, um die gemessene Herbizidverlagerung im Feld in einer Modellsimulation wiederzugeben?
- 6.) Ist es möglich, die Auswirkung der räumlichen Variabilität zu simulieren und wenn ja, welcher Ansatz ist dafür am besten geeignet und praktikabel?

2.0 Theorie des Stofftransports im Boden

2.1 Einleitung

Um die in Kapitel 5 dargestellten Modellansätze für die Simulation des Herbizidtransports transparent zu machen, werden in diesem Kapitel kurz die wesentlichen Mechanismen des Stofftransports und der Sorption im Boden erläutert.

Unter Stofftransport wird im folgenden der Transport von gelösten Stoffen in und mit der Bodenlösung verstanden. Wie die Wasserbewegung selbst ist er ein dreidimensionaler Vorgang. Eine Beschreibung dieses komplexen Prozesses ist möglich, eine Lösung in einer praktischen Anwendung jedoch schwierig (*Streck, 1993*). Zur Vereinfachung wird daher die Betrachtung auf den Stofftransport in vertikaler Richtung durch eine Bodensäule, also eine Dimension, beschränkt. Wird ein Feld als Ensemble von parallelen Bodensäulen betrachtet (*van der Zee & van Riemsdijk, 1987*), ist dieses Modell unter bestimmten Voraussetzungen auch für die Beschreibung des Stofftransports in heterogenen Böden einsetzbar.

2.2 Stofftransport in einer Bodensäule

Die Bewegung eines gelösten Stoffes in einem porösen Medium entspricht der Summe aus konvektivem und diffusiv-dispersivem Fluß. Soll der Transport eines nicht mit der Bodenmatrix wechselwirkenden Stoffes („Tracer“) beschrieben werden, kann dieser Fluß in eine differentielle Massenbilanzgleichung eingesetzt werden und man erhält die Konvektions-Dispersions-Gleichung, kurz KDG (z.B. *Richter, 1986; Gisi, 1990; Jury et al., 1991*):

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_s \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial qC}{\partial z} \quad (1)$$

- mit
- C – Konzentration des gelösten Stoffes in der Bodenlösung [$\mu\text{g l}^{-1}$]
 - θ – volumetrischer Wassergehalt [$\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$]
 - t – Zeit
 - z – Verlagerungstiefe, positiv abwärts
 - D_s – scheinbarer Dispersionskoeffizient [$\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}$]
 - q – volumetrische Wasserflußdichte = Darcy-Fluß [cm d^{-1}]

Als Konvektion oder Massenfluß wird die Verlagerung eines Stoffes mit der Strömung der Lösung bezeichnet. Unter diffusivem Fluß wird die molekulare Diffusion, z.B. in Hohlräume, verstanden. Der dispersive Fluß, die eigentliche hydrodynamische Dispersion, die zur Herabsetzung der Fließgeschwindigkeit beiträgt, beruht darauf, daß die Lösung ein kompliziertes poröses Medium durchströmt. Der dispersive Fluß besteht aus zwei „gleichberechtigten“ Vorgängen: der durch Wandreibung bedingten Dispersion und dem Einfluß, den unterschiedliche Längen der Poren auf die Fließgeschwindigkeit ausüben. Der resultierende scheinbare Dispersionskoeffizient D_s setzt sich dementsprechend aus einem fließgeschwindigkeitsabhängigen und einem fließgeschwindigkeitsunabhängigen Anteil zusammen. Damit wird der eigentlich konvektive Vorgang der hydrodynamischen Dispersion in der KDG als diffusiv behandelt. Diese Annahme ist nur dann gültig, wenn die Zeit, die zur transversalen Vermischung der unterschiedlichen Konzentrationen in einzelnen Poren nötig ist, kurz ist im Vergleich zur Transportzeit (*Jury et al., 1991*).

Für den Fall eines homogenen Bodens und eines Wasserhaushalts, der sich im stationären Gleichgewicht befindet, kann Gleichung (1) vereinfacht werden zu

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2)$$

mit D – effektiver Dispersionskoeffizient $D = D_s \theta^{-1}$
 v – Porenwasserfließgeschwindigkeit $v = q \theta^{-1}$

Diese Gleichung findet vor allem Anwendung auf Laborexperimente unter kontrollierten Bedingungen, z.B. bei der Modellierung von Durchbruchkurven (*van Genuchten & Wierenga., 1977; Rao et al., 1979; Brusseau et al., 1989; Jury & Gruber, 1989*). Eine Übertragung in komplexere Systeme ist unter anderem beschrieben bei *Amoozegar-Fard et al. (1982)*, *van der Zee & van Riemsdijk (1987)*, *Dibbern (1992)*, *Gaston & Locke (1995)*, *Hennig (1995)*, *Persaud et al. (1995)*, *Salzmann & Richter (1995)*, *Streck et al. (1995)* und *Wagner et al. (1995)*.

2.3 Transport sorptiver Stoffe

Soll im Gegensatz zu dem Transport eines nicht sorbierenden Tracers der eines sorbierenden Herbizids betrachtet werden, muß der Anteil der an der Bodenfestphase sorbierten Substanz berücksichtigt werden. Wird die zeitliche Änderung des Festphasengehalts S [$\mu\text{g kg}^{-1}$] und die Lagerungsdichte ρ [kg m^{-3}] mit einbezogen, kann auch dieser Vorgang mit der KDG beschrieben werden. Erfolgt die Sorption schnell im Vergleich zum Transport, kann zwischen dem an der Bodenfestphase sorbiertem Anteil und dem in der Bodenlösung gelösten Anteil ein lokales Gleichgewicht angenommen werden. Es gilt dann:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3)$$

2.4 Der Begriff der Sorptionsisotherme

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Herbizids in der Bodenlösung und dem Gehalt in der festen Phase läßt sich wie bei anorganischen Ionen mit einer Sorptionsisotherme beschreiben. Der einfachste Ansatz einer linearen Gleichgewichtssorption wird nach *Lapidus & Amundson (1952)* ausgedrückt als

$$S = k_D C \quad (4)$$

mit dem Verteilungskoeffizienten k_D [l kg^{-1}]. Er ist eine substanzspezifische Größe.

Zur Beschreibung nichtlinearer Sorption sind mehrere Ansätze denkbar. Sie sind im Überblick z.B. bei *Richter (1986)* zusammengestellt. Häufig wird der Ansatz der *Freundlich*-Isotherme verwendet:

$$S = k C^m \quad (5)$$

Bei Pestiziden liegt der Exponent m in der Regel zwischen Null und Eins. Die relative Sorption nimmt dann mit steigender Konzentration ab, während die absolute zunimmt (*Scheffer & Schachtschabel, 1992*). In der logarithmierten Form ergibt sich eine Geraden-

gleichung, aus der $\lg k$ als Achsenabschnitt und m als Steigung der Isotherme hervorgehen und durch lineare Regression bestimmt werden können:

$$\lg S = \lg k + m \lg C \quad (6)$$

Verknüpft man den Ansatz der KDG für sorptive Stoffe mit dem der Sorptionsisotherme, so erhält man unter Anwendung der Kettenregel

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (7)$$

mit

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial C} \quad (8)$$

Der Retardationsfaktor R beschreibt die Streckung der Zeitachse bei der Verlagerung eines sorptiven Stoffs im Vergleich zu einem Tracer. Je stärker die Sorption, um so größer ist R

und um so langsamer erfolgt der Transport, wobei $\frac{\partial S}{\partial C}$ die – in Gleichung (4) konstante, in Gleichung (5) konzentrationsabhängige – Steigung der Sorptionsisotherme bezeichnet.

2.5 Sorptionskinetik

Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß Isothermen einen reversiblen Vorgang beschreiben. Wenn das der Fall ist, müssen in einem System aus Bodenlösung und Bodenfestphase, das sich im Gleichgewicht befindet, Sorptions- und Desorptionsisotherme aufeinanderfallen. Die Lage der Gleichgewichtsisotherme ist in diesem Fall unabhängig davon, ob sie die Festlegung eines Stoffs an der Bodenmatrix oder dessen Freisetzung beschreibt (*Pignatello, 1991*). Weicht die Desorptionsisotherme von der Sorptionsisotherme ab, wird diese Erscheinung als „Hysterese“ bezeichnet. Nach *Rao & Davidson (1980)* sind die drei wichtigsten Ursachen für das Auftreten einer Hysterese bei Pestiziden zu suchen in:

- der Artefaktbildung, die aus der Untersuchungsmethode resultiert (z.B. Methanolgehalt der Isothermenlösung oder Verluste in der Analytik)
- einer chemischen oder biologischen Veränderung (z.B. Metabolitenbildung durch Abbau)
- einer unzureichenden Annahme über das Sorptionsgleichgewicht, das nicht wirklich erreicht wird.

Eine unzureichende Annahme über das Sorptionsgleichgewicht ist bedingt durch den langsamen diffusiven Transport der Chemikalie ins Innere bzw. aus dem Inneren der organischen Substanz. Dieser Transport täuscht ein Gleichgewicht vor, obwohl die Sorption/Desorption nicht abgeschlossen ist (*Rao & Davidson, 1980*). Aus der Vorstellung einer zweistufigen kinetischen Sorption mit einem Anteil schneller Sorptionsplätze und der langsamen Einstellung des Gleichgewichts bedingt durch konzentrationsabhängigen Massentransfer in das Partikelinnere resultiert das Modell, das in Kapitel 5 erläutert wird.

3.0 Material und Methoden

Die Erfassung der für die vorliegende Arbeit benötigten Daten gliederte sich in folgende Untersuchungsmethodik:

- Auswahl eines geeigneten Feldes für den Freilandversuch und dessen Überprüfung auf Pestizidreste vergangener Anwendungen durch eine Probenahme
- Applikation des Herbizids Chlortoluron im Rahmen der Bewirtschaftung
- Probenahme an 62 Rasterpunkten in 0-10 cm Tiefe nach der Applikation zur Bestimmung der tatsächlich auf den Boden gelangten Chlortoluronmenge und an drei Terminen an je 30 Rasterpunkten in 0-30 cm Tiefe zur Untersuchung der Chlortoluronverlagerung
- Bestimmung der Boden-Kenngrößen
 - organischer Kohlenstoffgehalt
 - gravimetrischer Wassergehalt
- - pH-Wert
 - Korngrößenverteilung
- Bestimmung des Chlortoluron-Gesamtgehalts mit Vorversuchen zur Ermittlung der Extraktionsdauer
- Durchführung von Sorptions/Desorptionsisothermen von Chlortoluron.

Ausgehend von den erhaltenen Meßdaten wurden Untersuchungen über den Zusammenhang der Chlortoluronverlagerung mit Bodenkenngrößen angestellt und Verlagerungssimulationen für den Chlortolurontransport im Feld sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der räumlichen Variabilität berechnet.

3.1 Charakteristik des Herbizids

Für die Untersuchungen wurde ein Herbizid aus der Gruppe der Phenylharnstoffe ausgewählt, das aufgrund seiner relativ guten Wasserlöslichkeit von 70 mg l⁻¹ als mittel mobil eingestuft wird (Scheffer & Schachtschabel, 1992). Chlortoluron ist ein Vor- und Nachauflaufherbizid und wird auf Wintergetreide gegen Ackerfuchsschwanz, Windhalm, einjährige Risse und zweikeimblättrige Unkräuter eingesetzt (Biologische Bundesanstalt, 1994). Es bewirkt eine Hemmung der Lichtreaktion der Photosynthese im Photosystem II (Hasall, 1990), woraus sich eine geringe Toxizität für Säugetiere ableiten läßt. In Tabelle 1 sind die chemischen, physikalischen und physiologischen Daten des Herbizids nach Perkow (1992), sowie Kenndaten der Anwendung zusammengestellt.

Tab. 1: Chemische und physikalische Eigenschaften des Herbizids Chlortoluron nach Perkow (1992) und Kenndaten der Anwendung (Biologische Bundesanstalt, 1994).

Wirkstoff	Chlortoluron
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	3-(3-Chlor-p-tolyl)-1,1-dimethyl-harnstoff
Summenformel	C ₁₀ H ₁₃ Cl N ₂ O
Molare Masse	212,69 g mol ⁻¹
Dampfdruck	1,7 • 10 ⁻⁷ hPa (20 °C)
Wasserlöslichkeit	70 mg l ⁻¹ (25 °C)
Verteilungskoeffizient (log P o/w)*	2,29
Akute orale LD 50 für Ratte**	> 10 000 mg kg ⁻¹ Körpergewicht
Handelsname	Dicuran®
Formulierung	Suspensionskonzentrat mit 70 % Wirkstoffgehalt
empfohlene Aufwandmenge	2,1 kg Wirkstoff ha ⁻¹

* negativer dekadischer Logarithmus des Verteilungskoeffizienten zwischen n-Oktanol und Wasser

** LD 50 = letale Dosis für 50 % der Versuchstiere

3.2 Auswahl und Beschreibung des Standortes

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrar-Ökosystemen“ (SFB 179) der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt. Für den Freilandversuch wurde ein Schlag am nördlichen Rand des SFB-Untersuchungsgebiets Nienwohlde, ca. 25 km südlich von Uelzen und 70 km nördlich von Braunschweig am Südrand des Uelzener Beckens, ausgewählt. Das Gebiet ist in einen Stauchendmoränenzug mit einem rückwärtigen Zungenbecken gegliedert, der während der Saale-Eiszeit entstand. Im Profil werden die oberen 30 cm durch Geschiebedecksand gebildet (*D. Krug*, unveröffentlichte Daten). Eine auffällige Subvariabilität bilden die weit verbreiteten schwach lehmigen Spaltenfüllungen von Eiskeilnetzen (*Bork*, 1989). Das Gebiet war bis vor ca. 30 Jahren bewaldet, wurde tiefgepflügt und danach landwirtschaftlich bearbeitet. Es ist durch eine Pflugsohlenverdichtung gekennzeichnet.

Der Schlag, auf dem der Verlagerungsversuch durchgeführt wurde, ist ca. 1 ha groß mit einer Längsausdehnung in annähernd Südwest-Nordost-Richtung. Er liegt auf einer ebenen Fläche von weniger als 1 % Neigung mit carbonatfreiem Sandboden von pH 5,5 (CaCl_2) und einem durchschnittlichen Gehalt an organischem Kohlenstoff von 1 %. Der Grundwasserflurabstand beträgt 1-2 m. Die mittlere Lagerungsdichte im Bearbeitungshorizont von 0-30 cm ist mit $1,55 \text{ g cm}^{-3}$ in der SFB-Datenbank dokumentiert und gründet sich auf die Reichsbodenschätzung von 1938.

3.2.1 Bodenmaterial

Der Bodentyp der Versuchsfläche bildet eine Vergesellschaftung aus Braunerde und Pseudogley. Eine genaue Beschreibung findet sich bei *Kumke (1998)*. Untersucht wurde der A_p -Horizont von 0-30 cm Tiefe, der vorwiegend aus lehmigem Sand (Sl2) besteht. Im Nordwesten des Schlags befindet sich in einer Tiefe von 40-70 cm eine Tonlinse, die auch

Tabelle 2: Chemische und physikalische Eigenschaften des Bodens und deren Variationsbreite.

Bodenart	Sand	Schluff	Ton	C _{org}	pH (CaCl_2)
lehmiger Sand Sl2	69 – 85 %	12 – 22 %	2 – 8 %	0,8 – 1,4 %	5,5

im Oberboden durch leicht erhöhte Tongehalte angezeigt wird. Die Variationen der Korngrößenverteilung und des Gehaltes an organischem Kohlenstoff gemessen an 30 Punkten im Feld sind in Tabelle 2 aufgeführt.

3.3 Freilandversuch

Um für die Anwendung von Chlortoluron realistische Bedingungen zu gewährleisten, wurde die Anlage des Verlagerungsversuchs in den zeitlichen Ablauf der normalen Bewirtschaftung eines Schlates eingebunden. Als Feldfrucht wurde Wintergerste angebaut. Die Aussaat fand am 20. September 1994 statt, geerntet wurde am 17. Juli 1995. Zur Überprüfung einer Restbelastung des Bodens mit Herbiziden aus vorangegangenen Anbauperioden wurden am 31.8.1994 an zehn unregelmäßig über das Feld verteilten Punkten Proben von 0-10 cm Tiefe genommen und auf ihren Gesamtgehalt an Phenylharnstoffen untersucht. Dabei konnten oberhalb der Nachweisgrenze keine Restmengen bestimmt werden.

Die für die Simulation der Verlagerung benötigten Daten über Niederschläge und Bodentemperaturen standen für den gesamten Untersuchungszeitraum über die Datenbank des SFB zur Verfügung. Auf zusätzliche Berechnung wurde verzichtet, um das natürliche System möglichst wenig zu beeinflussen.

3.3.1 Witterungsverlauf

Die Wetterdaten wurden durch eine Meßstation des SFB ca. 3 km südlich des untersuchten Schlates erfaßt. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Verläufe der Niederschläge sowie der Bodentemperaturen in 5 und 20 cm Tiefe ab dem Tag der Applikation am 4. November 1994 bis zur Beendigung des Versuchs am 20. März 1995.

Die mittlere Bodentemperatur in 5 cm Tiefe betrug für den Zeitraum des Versuchs 3 °C bei einer Gesamtniederschlagsmenge von 353 mm. Starkregenereignisse mit Niederschlägen > 10 mm h⁻¹ traten nicht auf.

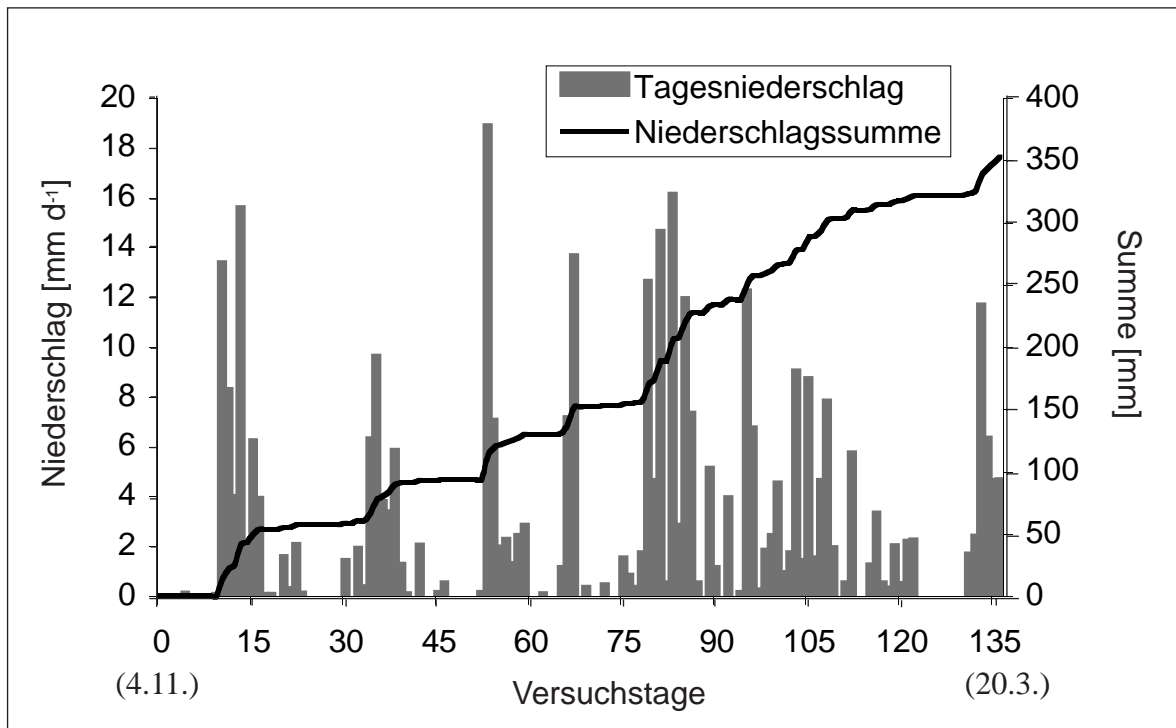


Abb. 1: Tägliche und kumulative Niederschlagsmenge [mm d⁻¹ bzw. mm] im Untersuchungsgebiet Nienwohlde vom 4.11.1994 bis 20.3.1995, aufgetragen in Versuchstagen.

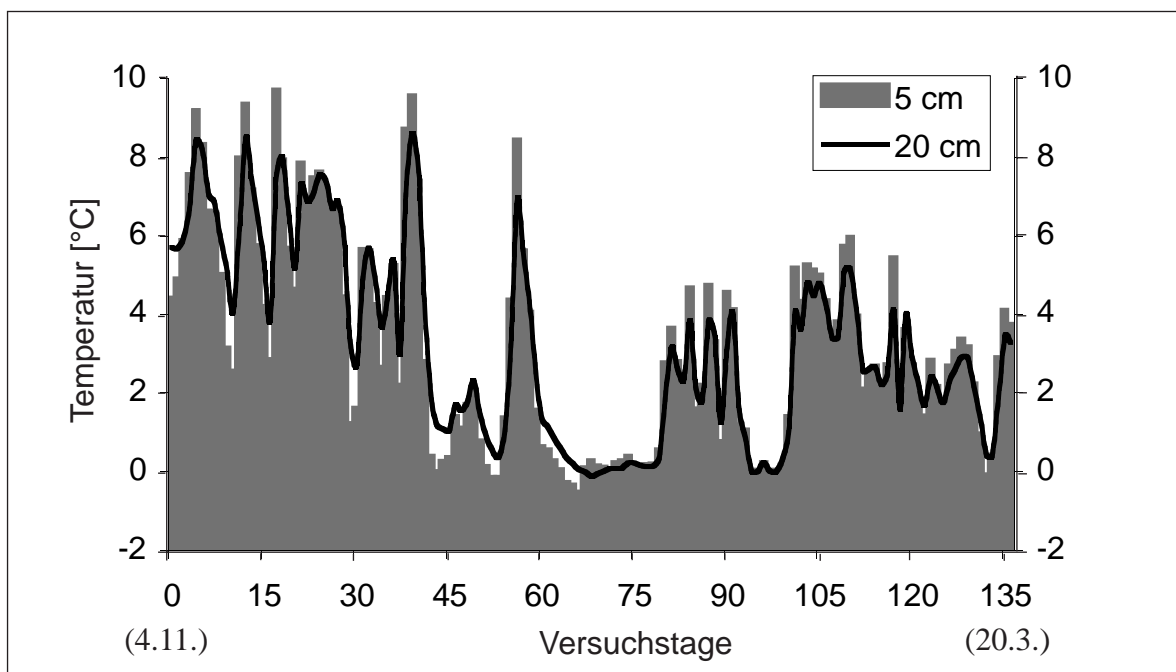


Abb. 2: Verlauf der täglichen Bodentemperatur [°C] in 5 cm und 20 cm Tiefe im Untersuchungsgebiet Nienwohlde vom 4.11.1994 bis 20.3.1995, aufgetragen in Versuchstagen.

3.3.2 Applikation

Am 4. November 1994 wurde Chlortoluron in der Formulierung Dicuran® 700 flüssig als Nachauflaufanwendung in einer Spritzbreite von 21 m ausgebracht. Gemäß Empfehlung der Biologischen Bundesanstalt wurde eine Menge von 2,1 kg Wirkstoff pro Hektar appliziert.

3.3.3 Probenahme

Auf dem Schlag wurde auf einer Fläche von 72 m x 120 m ein Raster mit einer 12 m x 10 m Grundstruktur eingemessen (Abb. 3). Um diese Fläche wurde ein Streifen von 10 m mit in die Ausbringung einbezogen, um Randeffekte zu vermeiden. Zur Kontrolle der applizierten Chlortoluronmenge und zur Untersuchung des Verlagerungsverhaltens wurden an insgesamt vier Terminen (Kap. 3.3.3.2) Proben des A_p-Horizontes entnommen.

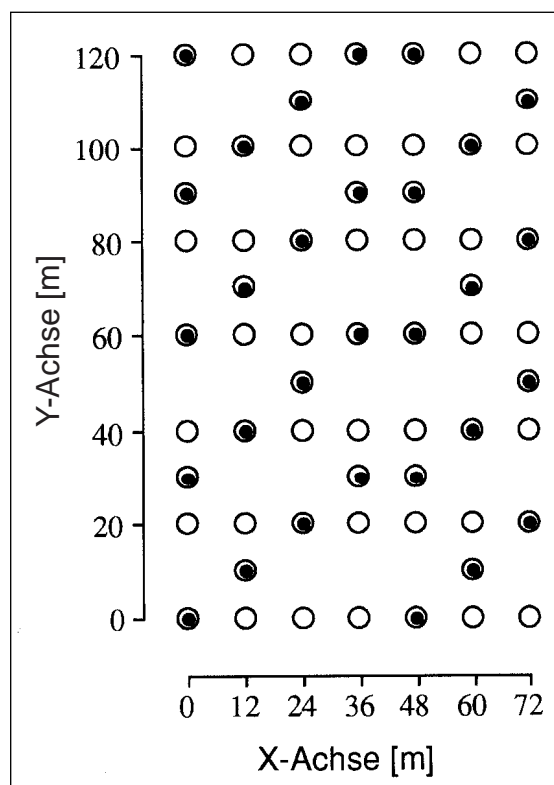


Abb. 3: Probenahmeraster der Applikationskontrolle (O) und des Verlagerungsversuchs (●).

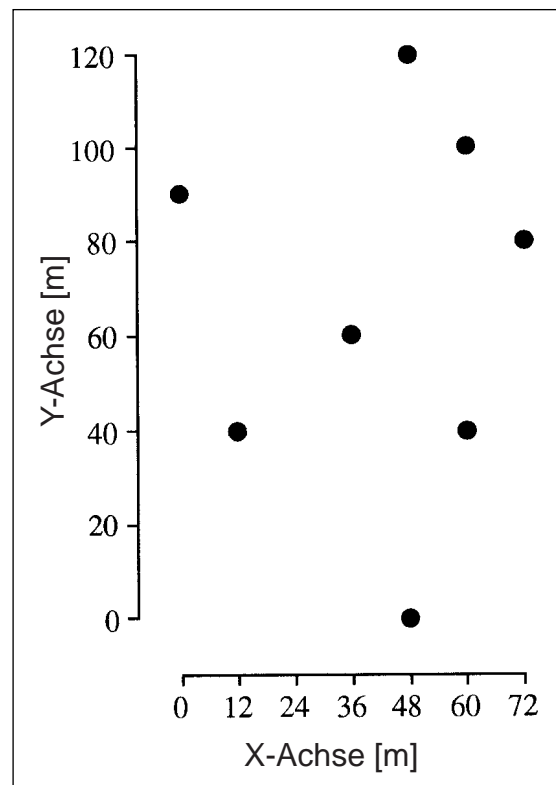


Abb. 4: Ausgewählte Rasterpunkte für die Isothermenbestimmung.

3.3.3.1 Applikationskontrolle

Vier Tage nach der Applikation wurden an 62 Rasterpunkten (Abb. 3) mit einem Probenstecher von 5 cm Innendurchmesser Proben der Tiefe 0-10 cm entnommen. Jede Probe wurde homogenisiert und der Gesamtgehalt an Chlortoluron, der C_{org} -Gehalt und der gravimetrische Wassergehalt bestimmt.

3.3.3.2 Verlagerungsversuch

An 30 Rasterpunkten (Abb. 3) wurde am 7.12.94, am 4.1.95 und am 20.3.95 der Oberboden (0-30 cm) in einer Tiefenauflösung von 3 cm beprobt. Die Probenahme erfolgte in einem Abstand von maximal 0,5 m vom eingemessenen Rasterpunkt nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag. Dazu wurden säulenförmige Probekörper mit einem Durchmesser von 5 cm in PVC-Hülsen entnommen (HUMAX-Verfahren nach *Dibbern 1992*), tiefgefroren und in 3 cm dicke Scheiben zersägt (Kompartimentproben). Um Verschleppungseffekte zu vermeiden, wurde eine Randschicht von einem Zentimeter mit Hilfe von Edelstahlzylindern entfernt. Die feldfeuchten Kompartimentproben wurden tiefgefroren in dicht verschlossenen Petrischalen aus Glas bei -18 °C gelagert, um Abbauprozessen vorzubeugen. An allen 900 Proben wurden der Gesamtgehalt an Chlortoluron und der gravimetrische Wassergehalt bestimmt.

3.3.3.3 Isothermen

Nach der Bestimmung der Gesamtgehalte wurden acht Rasterpunkte ausgewählt (Abb. 4), die in den Schichten von 9-12 cm, 12-15 cm, 15-18 cm, 18-21 cm und 21-24 cm des Probenmaterials vom 7.12.94 keine Belastung mit Chlortoluron aufwiesen. Die Kompartimentproben wurden luftgetrocknet, < 2 mm gesiebt und innerhalb einer Profilbohrung gemischt. Aus den Profilmischproben wurde eine Feldmischprobe erstellt. Von allen Mischproben wurden Sorptions/Desorptionsisothermen bei 3 °C angefertigt. Die Feldmischprobe wurde zusätzlich bei 20 °C untersucht.

3.4 Chemische und physikalische Analyse

3.4.1 Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (C_{org})

Diese Untersuchung wurde an Probenmaterial der Applikationskontrolle sowie des Verlagerungsversuchs durchgeführt. Zur Ermittlung des C_{org} -Gehalts wurden alle 962 Proben luftgetrocknet. Von den 900 Kompartimentproben wurden 3 x 30 Profilmischproben erstellt. Die Bestimmung erfolgte nach *Kretschmar (1994)* mittels trockener Veraschung im Sauerstoffstrom und coulometrischer Titration des entstandenen CO_2 . An fünf Profilen der Probenahme vom 7.12.1994 wurden zusätzlich die einzelnen Kompartimentproben untersucht. Es erfolgten jeweils Doppelbestimmungen, bei denen ein maximaler Variationskoeffizient von 10 % zugelassen wurde.

3.4.2 Bestimmung des gravimetrischen Wassergehalts

Von jeder Kompartimentprobe wurden 6 g feldfeuchter Boden in eine Aluminiumschale eingewogen, bei $105 \pm 2^\circ \text{C}$ über Nacht getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und erneut gewogen. Aus der Differenz der Wägungen wurde der gravimetrische Wassergehalt bestimmt (*Kretschmar, 1994*).

3.4.3 pH-Werte und Korngrößenverteilung

Die Meßwerte der pH-Bestimmung und der Korngrößenverteilung wurden von *U. Lampe (unveröffentlichte Daten, 1996)* übernommen. Die pH-Werte wurden potentiometrisch in CaCl_2 -Lösung bei einem Boden-Lösungsverhältnis von 1:2,5 bestimmt. Die Korngrößenverteilung wurde nach DIN 19683, Teil 1 und 2 mit der Sedimentationsmethode unter Anwendung der Apparatur nach *Moschrefi (1983)* ermittelt.

3.4.4 Extraktionsversuch

In einem zweiphasigen System aus Bodenfestphase und der Bodenlösung bzw. einer Extraktionslösung verteilen sich sorbierende Stoffe wie Chlortoluron zwischen beiden Phasen bis zur Einstellung eines Gleichgewichts. Als effektivstes Extraktionsmittel zur

Bestimmung des Gesamtgehalts von Pestiziden in Boden und Bodenlösung haben sich Methanol-Wasser-Gemische erwiesen (Cotterill, 1980b). Sie werden in der Regel bei einer Extraktionszeit von einer Stunde angewandt (Stalder & Pestemer, 1980; Walker, 1987; Bunte et al., 1992; Dibbern, 1992). Neuere Untersuchungen von Poletika et al. (1995) zum Sorptionsverhalten von Simazin aus wässriger Lösung zeigen jedoch, daß sich auch nach 24 Stunden kein Gleichgewicht eingestellt hat. Selbst nach 512 Stunden ist der Vorgang nicht abgeschlossen (Ma & Selim, 1994; Xue & Selim, 1995). Bei einem System aus Bodenfestphase und methanolischer Lösung ist dagegen eine schnellere Einstellung des Gleichgewichts zu erwarten, da sich Pestizide in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen sehr viel besser lösen als in Wasser. So liegt die Löslichkeit von Chlortoluron in Wasser bei 70 mg l^{-1} , während sie für Ethanol 48 g l^{-1} beträgt (Perkow, 1992).

Anhand einer Untersuchungsreihe wurde geprüft, nach welcher Zeit die höchsten Chlortoluronkonzentrationen in einem methanolischen Extrakt erreicht werden können. Dazu wurden Bodenextrakte mit variierenden Extraktionszeiten erstellt. Als Probenmaterial wurde Boden der Probenahme vom 31.8.94 eingesetzt. Er wurde gemischt, luftgetrocknet und auf $< 2 \text{ mm}$ gesiebt.

3.4.4.1 Ermittlung der Extraktionszeit für einen methanolischen Extrakt

In 2 x 6 Erlenmeyerkolben mit Schliff wurden je 25 g Boden mit 12,5 ml Methanol (MeOH) vom Gehalt $16,43 \text{ mg l}^{-1}$ Chlortoluron versetzt, verschlossen und über Nacht bei 10°C aufbewahrt. Zur Extraktion wurde MeOH bis zu einem Gesamtvolumen von 50 ml zugegeben und in Doppelbestimmungen 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 17 h bzw. 24 h geschüttelt (Horizontalschüttler, 110 U min^{-1}). Der Extrakt wurde 5 min bei 4500 g zentrifugiert und 20 ml des Überstands am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in 20 ml MeOH : H₂O (3:7 v/v) aufgenommen.

Für die weitere Aufreinigung über Festphasenextraktion wurde eine Absaugeinheit verwendet (Säulenmaterial: Bakerbond ODS, 200 mg C₁₈ endcapped, 3 ml). Die Säulen wurden mit einem Säulenvolumen Methanol und drei Volumina bidestilliertem Wasser konditioniert.

10 ml des aufgenommenen Rückstands wurden über ein Reservoir auf die Säule gegeben, bei einem Unterdruck von $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ durchgesaugt und eine Stunde im Luftstrom getrocknet. Die Elution erfolgte mit 2 x 2 ml MeOH in einen 150 ml Rundkolben bei einem Druck von

8×10^5 Pa. Jedes Teilvolumen wirkte vor der Elution 15 min auf die Festphase ein. Die Elutionslösung wurde eingengt und in 2 ml Fließmittel aufgenommen.

Die quantitative Bestimmung der Elutionslösung erfolgte durch Hochleistungsflüssigchromatographie in Anlehnung an eine Methode von *Stalder & Pestemer (1980)*. Zur Analyse wurden 100 μ l des Eluats eingesetzt und unter folgenden Bedingungen bestimmt:

Vorsäule: Nucleosil 100, 5 μ m, 8 x 3 mm i. D.
Trennsäule: Nucleosil 100, 5 μ m, 12,5 x 2 mm i. D.
Fließmittel: 47 % MeOH in H₂O, isokratisch
Flußrate: 0,3 ml min⁻¹
Detektion: UV 248 nm

Die Fläche des detektierten Extinktionspeaks ist der Konzentration der Lösung proportional. Die Kalibration des Systems erfolgte mit Standardlösungen der Konzentrationen 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,8, 1, 1,6 und 2 mg l⁻¹. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,05 mg l⁻¹. Im linearen Meßbereich von 0,05 bis 2 mg l⁻¹ beträgt der Variationskoeffizient für reine Standardlösungen bei sechs Wiederholungen 3,4 % bei einer Wiederfindungsrate von 92 %.

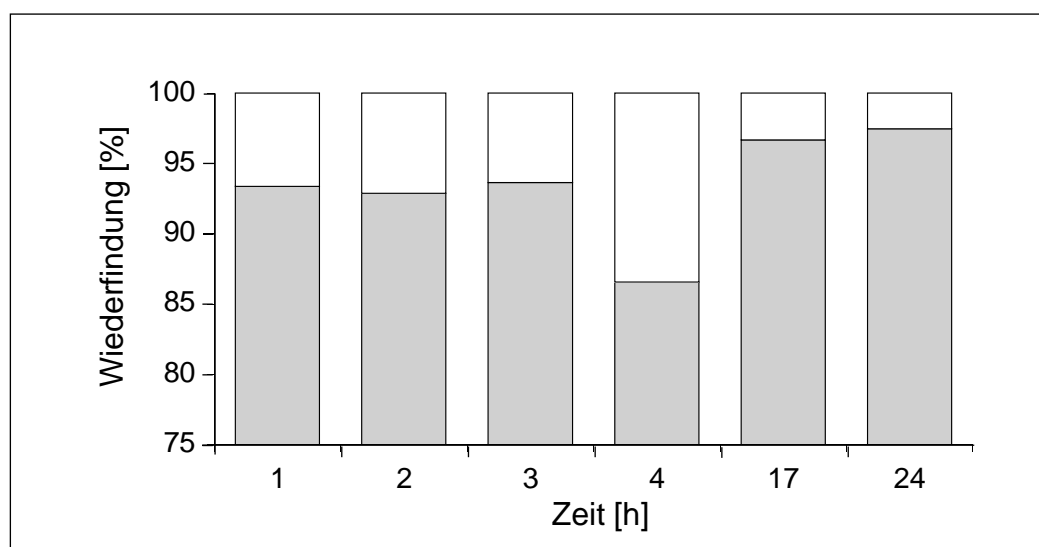


Abb. 5: Wiederfindungsraten der methanolischen Extraktion nach 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 17 h und 24 h Extraktionszeit.

Der Gesamtgehalt der Probe an Chlortoluron wurde aus dem Gehalt der Analysenlösung berechnet. Dabei muß berücksichtigt werden, daß bei der Festphasenextraktion eine Konzentration um den Faktor 10 stattfindet:

$$S_{\text{gesamt}} = \frac{C_{\text{Lösung}} [\text{mg l}^{-1}]}{10} \times \frac{\text{Extraktionsvolumen [ml]}}{\text{Bodeneinwaage [g]}} \quad (9)$$

3.4.4.2 Ergebnis des Extraktionsversuchs

Nach einer Stunde Extraktionszeit wurde eine Wiederfindungsrate von 93 % bezogen auf die zugegebene Chlortoluronmenge erzielt (Abb. 5). Die Extraktionsausbeute konnte durch eine Schüttelzeit von 17 Stunden um 3,3 % gesteigert werden. Eine weitere Verlängerung des Versuchs auf 24 Stunden brachte lediglich eine Erhöhung um 0,8 %. Für die Bestimmung der Gesamtgehalte wurde daher eine Extraktionszeit von 17 Stunden gewählt, die eine hohe Ausbeute ergab und zugleich eine rationelle Bearbeitung des hohen Probenaufkommens zuließ.

3.4.5 Bestimmung des Chlortoluron-Gesamtgehalts

Für die Bestimmung des Gesamtgehalts wurden die Kompartimentproben feldfeucht eingewogen, um Verluste durch Metabolisierung infolge thermischer Belastung zu vermeiden. Als Extraktionsmittel wurde Methanol eingesetzt.

15 g Boden wurden mit 30 ml MeOH versetzt und 17 Stunden geschüttelt (Horizontal-schüttler, 110 U min⁻¹). Ca. 32 g des Extrakts wurden in ein Isothermenröhrchen eingewogen und 10 min bei 4500 x g zentrifugiert. Ein Aliquot von 20 ml des Überstandes wurde abgenommen und am Rotationsverdampfer bis auf ca. 1 ml eingengt.

Die Vorbereitung der Festphasenextraktion erfolgte wie in Kapitel 3.4.4.1 beschrieben. Auf die konditionierten Festphasensäulen wurden Reservoirs von ca. 70 ml Volumen gesteckt und ca. 2 ml bidestilliertes Wasser vorgelegt. Die Probe wurde unter Spülen mit 3 x 1 ml MeOH überführt und 100 µl interner Standard (50 mg l⁻¹ Diuron in MeOH) zugesetzt. Es wurde mit soviel Wasser aufgefüllt, daß das Methanol-Wasser-Verhältnis mindestens 1 : 10

betrug. Bei einem Unterdruck von 5×10^5 Pa wurde die Probe durch die Säule gesaugt und 1 Stunde im Luftstrom getrocknet.

Zur Elution wurden 2×2 ml Aceton eingesetzt, da es zu höheren Wiederfindungsraten als Methanol führt (Altfelder, 1997). Jedes Teilvolumen wirkte 15 min auf die Festphase ein und wurde dann in einen 150 ml Rundkolben mit einem Druck von 8×10^5 Pa abgesaugt. Der Hals des Rundkolbens wurde mit ca. 1 ml Aceton gespült, das Eluat zur Trockne eingengt und in 2 ml Fließmittelgemisch MeOH : H₂O (47 : 53 v/v) aufgenommen und eingespritzt. Die chromatographischen Bedingungen entsprachen denen in Kapitel 3.4.4.1.

3.4.6 Sorptions/Desorptionsisothermen

Zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Chlortoluron wurden Sorptions/Desorptionsisothermen bestimmt. Dazu wurde Boden mit einer künstlichen Bodenlösung definierter Ionen- und Herbizidgehalts versetzt und geschüttelt. Es stellte sich eine Verteilung des Chlortoluron zwischen Bodenfestphase und Bodenlösung ein. Zur Desorption wurde das Gleichgewicht in Richtung Bodenlösung verschoben, indem die Hälfte der Lösung durch eine Lösung ohne Chlortoluron ersetzt und der Ansatz erneut geschüttelt wurde. Die entnommene Bodenlösung wurde auf ihren Chlortolurongehalt untersucht und der sorbierte Gehalt berechnet. Aus der Auftragung der sorbierten gegen die gelöste Konzentration können durch Anpassung mathematischer Funktionen Aussagen über das Sorptionsverhalten gemacht und Parameter für eine Simulation geschätzt werden.

Als flüssige Phase (Isothermenlösung) wurde eine $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ Calciumchloridlösung mit einem Methanolgehalt von 4 % (v/v) verwendet. Dieser Methanolgehalt entspricht dem höchstmöglichen Gehalt der Verdünnungsstufe 1 mg l^{-1} aus einer methanolischen Stammlösung von 50 mg l^{-1} Chlortoluron. Alle Lösungen wurden auf diesen Gehalt an Methanol eingestellt, da sich bereits eine geringfügige Änderung des Methanol-Wasser-Verhältnisses deutlich auf das Sorptionsverhalten auswirkt (Altfelder, 1997). Die Ausgangskonzentrationen der Isothermenlösungen betrugen $0,2 \text{ mg l}^{-1}$, $0,6 \text{ mg l}^{-1}$ und $1,0 \text{ mg l}^{-1}$ Chlortoluron. Die Versuche wurden in einem klimatisierten Raum bei $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ bzw. in einer Kühlzelle bei $3^\circ \pm 0,5^\circ \text{C}$ durchgeführt.

In Teflonzentrifugenröhrchen (50 ml) wurden 5,0 g luftgetrockneter Boden eingewogen und mit 10 ml Isothermenlösung versetzt. Der Ansatz wurde $22 \frac{1}{2}$ Stunden auf einem Überkopfschüttler (30 U min^{-1}) geschüttelt und anschließend 20 min bei $4500 \times g$ und

20 °C zentrifugiert. Vom Überstand wurden 5 ml abgenommen und durch 5 ml 0,001 mol l⁻¹ CaCl₂-Lösung mit 4 % Methanol ersetzt. Die Nalgene-Röhrchen wurden wieder verschlossen und erneut 22 ½ Stunden geschüttelt.

Die Aufarbeitung erfolgte analog der Gesamtgehaltsbestimmung. Abweichend wurden 80 µl Diuron (50 mg l⁻¹) als interner Standard zugegeben und mit 3 x 400 µl Methanol in 2 ml Meßkolben eluiert. Die Meßkolben wurden mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt, um Fließmittelbedingungen zu erreichen. Die quantitative Bestimmung erfolgte wie in Kapitel 3.4.4.1 beschrieben.

Der Anteil des sorbierten Chlortoluron nach dem Sorptionsschritt (S_{ad} [mg kg⁻¹ Boden]) wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$S_{ad} = (C_0 - C_t) \frac{\text{Lösungsvolumen [ml]}}{\text{Bodeneinwaage [g]}} \quad (10)$$

mit C_0 – Chlortoluronkonzentration in der Lösung zu Beginn des Versuchs [mg l⁻¹]
 C_t – Chlortoluronkonzentration nach dem Sorptionsschritt [mg l⁻¹]

Die Konzentration des nach einem Desorptionsschritt an der Bodenmatrix verbleibenden Chlortoluron (S_{des} in mg kg⁻¹ Boden) berechnet sich nach:

$$S_{des} = S_v \left(\frac{C_{t_1}}{2} - C_{t_2} \right) \frac{\text{Lösungsvolumen [ml]}}{\text{Bodeneinwaage [g]}} \quad (11)$$

mit C_{t_1} – Chlortoluronkonzentration in der Lösung vor dem Desorptionsschritt [mg l⁻¹]
 C_{t_2} – Chlortoluronkonzentration in der Lösung nach dem Desorptionsschritt [mg l⁻¹]
 S_v – Chlortoluronkonzentration im Boden vor dem Desorptionsschritt [mg kg⁻¹]
 S_{des} – Chlortoluronkonzentration im Boden nach dem Desorptionsschritt [mg kg⁻¹]

Zur Auswertung wurden die sorbierten Konzentrationen gegen die Lösungskonzentrationen in doppelt-logarithmisch aufgetragen. Die Sorptionsisotherme ergibt sich, wenn die Datenpunkte des ersten Versuchsschritts aller Konzentrationsniveaus verbunden werden.

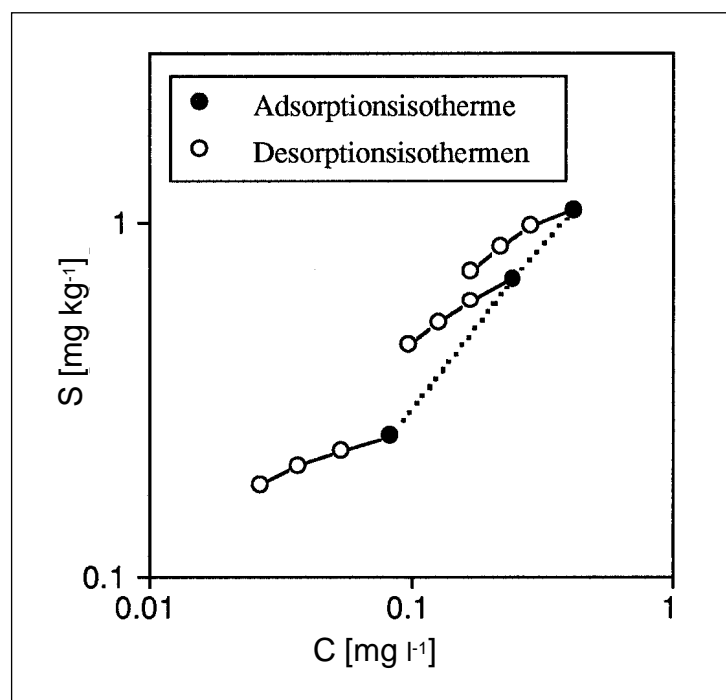


Abb. 6: Schematische Darstellung einer Adsorptionsisotherme und der dazugehörigen Desorptionsisothermen.

Als Desorptionsisothermen werden, ausgehend von den Adsorptionspunkten, die Datenpunkte verbunden, die nacheinander ausgeführten Desorptionsschritten entsprechen. Zu einer Sorptionsisotherme gehören somit sovielen Desorptionsisothermen, wie sie Ausgangskonzentrationssniveaus hat (Abb. 6).

3.5 Reagenzien, Gefäße und Geräte

In der Rückstandsanalytik wirken sich Verschleppungseffekte besonders stark auf die Analysenergebnisse aus, da in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen gearbeitet wird. Daher wurden nur Arbeitsgeräte aus Material verwendet, bei dem mit Sicherheit eine Adsorption an der Gefäßwand ausgeschlossen werden konnte, und alle verwendeten Gefäße vor Gebrauch mit Aceton gespült.

Die verwendeten Pestizidstandardsubstanzen wurden von der Fa. Riedel de Haën, Calciumchlorid von der Fa. Merck bezogen. Als Lösungsmittel wurde Methanol der Qualität

„HPLC reagent“ und Aceton der Qualität „ultra resi-analysed“ der Fa. Mallinckrodt-Baker eingesetzt. Zur Einengung der Lösungen wurden Rotationsverdampfer der Firma Büchi verwendet. Vakuumpumpe und Druckkontrolle wurden von der Fa. Saskia hergestellt.

Die für die Festphasenextraktion benötigten Geräte und Extraktionssäulen wurden ebenfalls von Fa. Mallinckrodt-Baker bezogen. Die Aufsatzreservoirs und Adapter bestanden aus Polyethylen. Es wurde eine Absaugeinheit mit Edelstahlhähnen und Edelstahldurchflüssen verwendet. Die Zentrifugation der Proben erfolgte in Zentrifugenröhrchen aus Polyethylen bzw. Isothermenröhrchen aus Teflon (Fa. Nalgene) in einer temperierbaren Zentrifuge der Firma Sigma. Als Schüttelgerät wurde für die Bestimmung des Gesamtgehalts ein Horizontalschüttler (Fa. Gebhard) bzw. für die Bestimmung der Isothermen ein Überkopfschüttler (Fa. Guwina Hoffmann GmbH) verwendet.

Für die quantitative Bestimmung des Chlortoluron kamen Vor- und Trennsäulen (Kartuschensystem) der Firma Macherey & Nagel zur Anwendung. Die quantitative Analyse wurde an folgenden Geräten durchgeführt:

Beckman HPLC System Gold
Autosampler 502 mit 100 µl Probenschleife
Pumpe 126
UV/VIS-Detektor 166

Zur Messung des Gehalts an organischem Kohlenstoff wurde ein Coulomat der Firma Ströhlein eingesetzt. Die pH-Bestimmung wurde mit einem Gerät der Fa. WTW durchgeführt.

3.6 Mathematische Methoden

3.6.1 Allgemeine Statistik

Neben den üblichen statistischen Methoden wie der Berechnung des Mittelwertes, der Standardabweichung und des Variationskoeffizienten wurde zur Überprüfung der Mittelwerte auf eine gemeinsame Grundgesamtheit der U-Test nach Mann und Whitney angewandt (*Weber, 1980*).

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Abhängigkeiten festzustellen zwischen räumlich variablen Bodenkenngößen wie C_{org} -Gehalt, Korngrößenverteilung und Verteilungs- sowie Adsorptionskoeffizienten (k_{ad}) und der ebenfalls räumlich variierenden Verlagerungstiefe von Chlortoluron. Die Aufgabe ist zu prüfen, ob zwischen zwei meßbaren Merkmalen ein Zusammenhang besteht und welchen Grad dieser besitzt (*Weber, 1980*). Als mathematisches Werkzeug dient dazu die lineare Regression mit der statistischen Maßzahl des Korrelationskoeffizienten r . Dieser kann Werte von -1 bis 1 annehmen. Ein Korrelationskoeffizient von $r = 0$ sagt aus, daß die beiden Merkmale unabhängig voneinander sind.

3.6.2 Berechnung der Verlagerungstiefe

Um die Hauptverlagerungstiefe aus einer gemessenen Konzentrationsverteilung innerhalb eines Profils bestimmen zu können, muß das Dichtemittel der Verteilung berechnet werden. Dazu wurde eine Gewichtung der Konzentrationen C innerhalb eines Profils der Tiefe z vorgenommen. Die im folgenden als Verlagerungstiefe bezeichnete Größe ist definiert als die mittlere Verlagerungstiefe

$$\bar{z} = \frac{\int z C(z) dz}{\int C(z) dz} \quad (12)$$

3.6.3 Verteilungsfunktionen

Die Verteilung der Konzentrationen in den Kompartimenten innerhalb einer Schicht, die Verteilung des C_{org} -Gehalts bzw. die Verteilung der Modellparameter wurden mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test ($\alpha = 0,05$) geprüft (*Weber 1980*). Es wurde geprüft, ob eine normale oder lognormale Verteilung vorlag, wobei die verschärften Grenzen von *Lilliefors (1967)* angewendet wurden. Dieser Test wird in der Folge mit „**KSL**-Test“ abgekürzt. Innerhalb einer Prüfgruppe müssen mindestens vier Datenpunkte gegeben sein, um die Grenzen der Verteilung mit denen nach Lilliefors vergleichen zu können. Konnten beide Hypothesen einer Verteilungsform nicht abgelehnt werden, wurde diejenige mit der kleineren Prüfgröße angegeben.

3.6.4 Geostatistik

Die Verlagerungstiefen sowie der C_{org} -Gehalt wurden geostatistisch auf eine räumliche Abhängigkeit untersucht. Nach *Rao & Wagenet* (1985) geht die Geostatistik von der Annahme aus, daß zwei Proben, die an nahe beieinander liegenden Rasterpunkten genommen wurden, sich ähnlicher sind als zwei Proben von Rasterpunkten, die weit voneinander entfernt liegen. Die Grundvoraussetzung für eine geostatistische Untersuchung ist ein Probenahmeraster, in dem jedem Rasterpunkt eine x- und eine y- Koordinate zugeordnet werden kann. Wird ein Parameter an Boden des Rasterpunktes i gemessen und die Messung mit Boden des Rasterpunktes $(i+h)$ wiederholt, wobei h als Abstand zwischen den Rasterpunkten definiert ist, können diese beiden Werte auf ihre räumliche Abhängigkeit untersucht werden. Werden die Messungen für eine Vielzahl Proben in einem gegebenen Feld wiederholt, kann die Semivarianz $\gamma(h)$ berechnet werden nach:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(i) - z(i+h)]^2 \quad (13)$$

mit $N(h)$ – Anzahl der Paare, die durch die Distanz h getrennt sind
 z – gemessener Parameter

In einem Semivariogramm wird die räumliche Korrelation der Meßwerte dargestellt, indem die Semivarianz $\gamma(h)$ gegen die Abstände h der Meßpunkte aufgetragen wird. Im Idealfall steigt die Semivarianz mit dem Abstand der Rasterpunkte voneinander kontinuierlich an. Von einem Anfangswert (Nugget) geht die Funktion in einen Grenzwert (Sill) über. Der x-Wert am Übergang entspricht der Korrelatinslänge (Range). Wertepaare, die im Bereich der Funktion zwischen Nugget und Sill liegen, sind räumlich korreliert. Die Semivariogramme und die an die Meßwerte angepaßten Funktionen wurden nach *Isaaks und Srivastava* (1989) mit Hilfe des Programms GEOEAS erstellt.

Um den Begriff der räumlichen Abhängigkeit zu verdeutlichen, wurde der Nugget in Relation zum Sill-Wert gesetzt. Anhand des resultierenden Prozentwertes wurde die räumliche Abhängigkeit nach *Cambardella et al., 1994* in drei Klassen eingeteilt: Ist der relative Nugget $\leq 25\%$, sind die Meßwerte streng räumlich voneinander abhängig. Liegt der Nugget zwischen 25% und 75% , spricht man von einer mittleren räumlichen Abhängigkeit, während bei Werten $> 75\%$ eine schwache räumliche Korrelation angenommen wird. Nach dieser Klassifizierung wurden die Ergebnisse der geostatistischen Untersuchung bewertet.

3.6.5 Abbau

Der Abbau von Chlortoluron wird in der Regel als eine Reaktion 1. Ordnung angenommen (*Guth et al. 1970; Smith & Briggs, 1978; Hurle et al., 1982*). Die Reaktionsordnung des Abbaus im Freilandversuch wurde nach dem Ansatz von Arrhenius berechnet. Danach lassen sich für Abbaureaktionen folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten (*Blaschette, 1984*):

Abbau 1. Ordnung:

$$C_t = C_0 e^{-\mu_1 t} \quad (14)$$

Abbau 2. Ordnung:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + \mu_2 t \quad (15)$$

Wird die Konzentration C als $\ln [C_t]$ bzw. $[C_t]^{-1}$ gegen die Zeit aufgetragen, entspricht die Abbaukonstante - μ_1 bzw. μ_2 der Steigung der Regressionsgeraden. Für C_0 wurde in der vorliegenden Arbeit die gemittelte Flächenkonzentration der Probenahme nach 60 mm und für C_t die der Probenahmen nach 130 bzw. 353 mm Niederschlag eingesetzt. Dabei ergab sich für die Anpassung einer Reaktion 2. Ordnung mit $r = 0,932$ ein geringfügig höherer Korrelationskoeffizient als für die Anpassung einer Abbaureaktion 1. Ordnung ($r = 0,905$). Beide Anpassungen sind zufriedenstellend. Nach *Richter et al. (1992)* folgt der Abbau auch dann in erster Näherung einer Kinetik 1. Ordnung, wenn ein Teil der Chemikalie durch Adsorption dem Abbauprozess entzogen wird. Daher wurde für die Berechnung des Abbaukoeffizienten μ die Funktion nach Gleichung (14) als ausreichende Näherung verwendet.

3.7 Begriffsdefinitionen

Bei der Untersuchung der Isothermen wird der Begriff „Verteilungskoeffizient“ mit dem Kürzel **k_D** gebraucht für das Verhältnis von sorbiertem zu gelöstem Chlortoluron, das aus den Adsorptionsisothermen berechnet wurde.

Der Freundlich-Parameter k , der durch Anpassung der Freundlich-Isotherme an die Adsorptionsisothermen gewonnen wurde, wird im folgenden als **k_{ad}**-Wert bezeichnet. Wurde die Freundlich-Isotherme an die Desorptionsisotherme angepaßt, wird er als **k_{des}** benannt.

Die Begriffe „Adsorption“ und „Sorption“ werden synonym verwendet. Sorptions/Desorptionsisothermen werden mit dem Begriff „S/D-Isothermen“ abgekürzt.

4.0 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Labor- und Felduntersuchungen dargestellt, wobei zuerst auf die Untersuchungen zum Gehalt an organischem Kohlenstoff und daran anschließend auf diejenigen zum Verhalten von Chlortoluron eingegangen wird. Sie werden jeweils am Ende eines Unterkapitels diskutiert. Der Anwendung mathematischer Modelle ist im Anschluß ein eigenes Kapitel gewidmet (Kapitel 5).

4.1 Verteilung des organischen Kohlenstoffs (C_{org})

4.1.1 Vertikale Variabilität

Im Bearbeitungshorizont mitteleuropäischer Ackerböden wird der C_{org} -Gehalt, bedingt durch den Einsatz wendender Geräte, vertikal als hoch homogen angenommen. Da die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit in einer vertikalen Auflösung von 3 cm - Kompartimenten durchgeführt wurden und angenommen wird, daß auch relativ geringe Variabilitäten im C_{org} -Gehalt sich auf das Sorptionsverhalten von Chlortoluron auswirken, wurde die Homogenität des A_p -Horizonts an fünf Einzelprofilen überprüft.

Tab. 3: Mittelwerte und Varianzen der C_{org} -Gehalte in fünf Profilen.

X-Koordinate	Y-Koordinate	Mittelwert (0-30 cm)	Varianz
0	0	0,92	0,027
36	60	0,73	0,0011
36	120	0,97	0,007
60	100	0,63	0,032
72	80	1,17	0,087
Mittelwert		—	0,033
Varianz		0,05	—

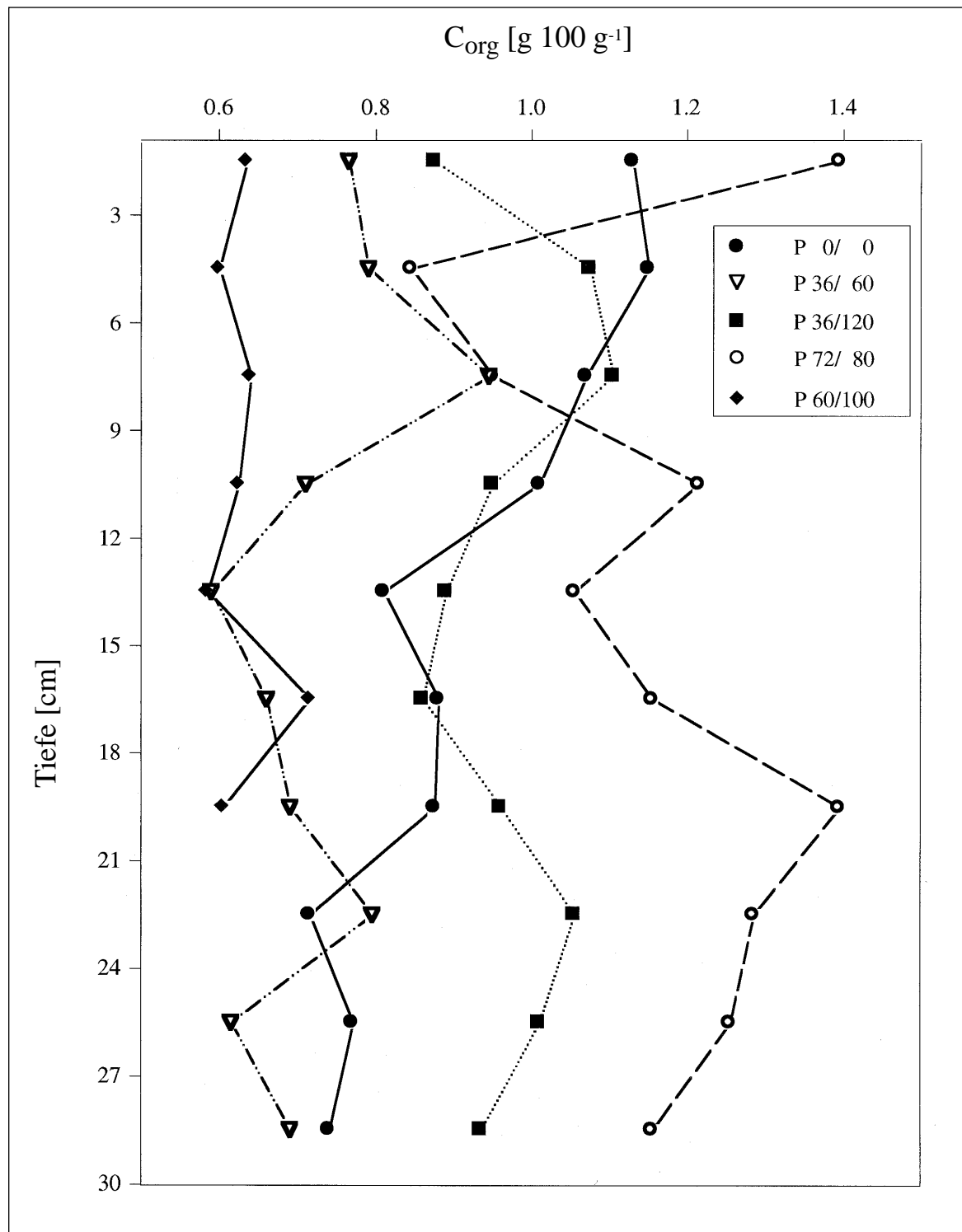


Abb. 7: Ergebnisse der vertikalen Messung des C_{org} -Gehalts an fünf Rasterpunkten im A_p -Horizont (0-30 cm) in einer Auflösung von 10 Schichten. Dargestellt sind die Rasterpunkte 0/0 (●), 36/60 (▽), 36/120 (■), 69/100 (◆) und 72/80 (○). Als Untersuchungsmaterial diente Boden der Probenahme nach 60 mm Niederschlag.

Die Ergebnisse der C_{org} -Gehaltsbestimmung in einer Auflösung von 3 cm über eine Tiefe von 30 cm (Pflugtiefe) zeigt Abbildung 7. Als Untersuchungsmaterial diente Boden der Probenahme am 7.12.1994 (s. Kapitel 3.4.4). Es sind keine deutlichen Tendenzen innerhalb eines Profils zu erkennen, die auf eine kontinuierliche Abnahme des C_{org} -Gehalts mit der Tiefe schließen lassen. Auf statistischer Basis läßt sich eine Aussage machen, wenn für die fünf Profile vertikale Mittelwerte berechnet und die Varianzen innerhalb jedes Profils bestimmt werden. Ist der Mittelwert dieser Varianzen wesentlich kleiner als die Varianz der fünf Mittelwerte untereinander, ist die vertikale Variabilität kleiner als die horizontale. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Berechnungen dargestellt. Der Mittelwert der Varianzen wurde zu 0,03 berechnet und beträgt damit 60 % der Varianz der Mittelwerte von 0,05. Diese Differenz wurde als ausreichend angenommen, um die vertikale Variabilität im A_p -Horizont vernachlässigen zu können.

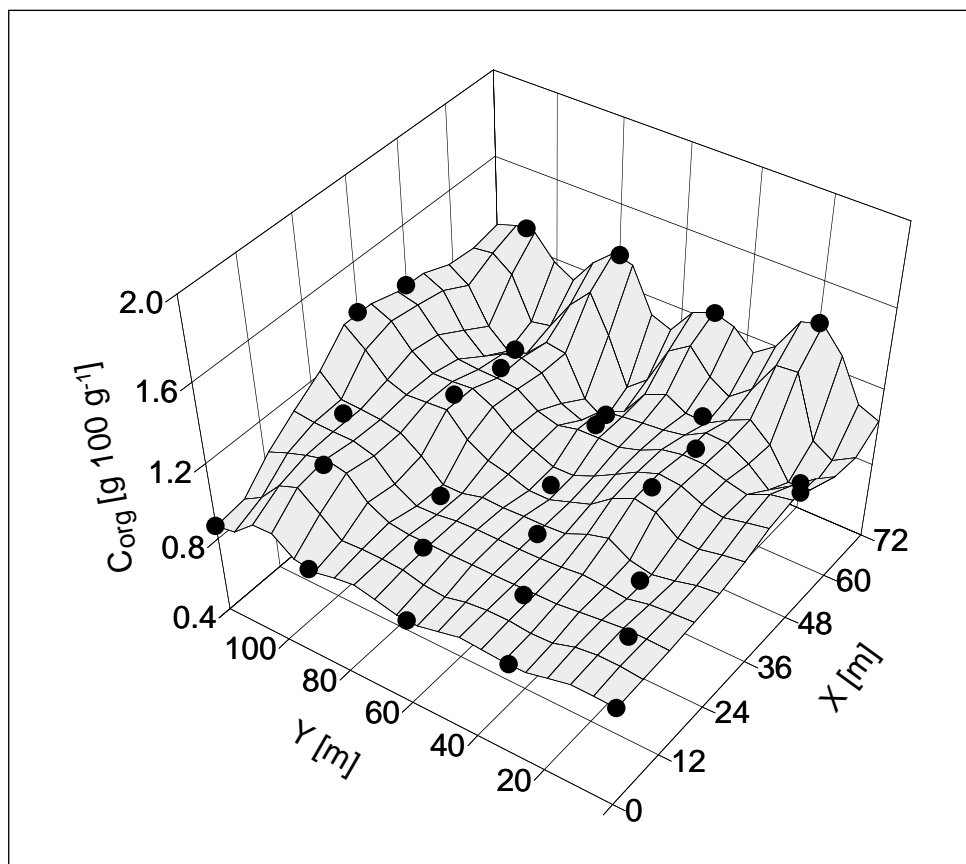


Abb. 8: Räumliche Variabilität des Gehalts an organischem Kohlenstoff im A_p -Horizont. Jeder Punkt symbolisiert den Mittelwert aus vier Probenahmen.

4.1.2 Horizontale Variabilität

Die C_{org} -Gehalte für die Profilmischproben der Rasterfläche sind in Abbildung 8 dargestellt. Jeder Kreis symbolisiert den Mittelwert aus vier Probenahmen (s. Kapitel 3.4.4). Eine Tabelle der berechneten Werte findet sich im Anhang (Tab. I). Die Verteilungsfunktion wurde mit dem KSL-Test geprüft und als lognormal bestimmt. Sie weist einen Mittelwert von 1,02% bei einem Variationskoeffizienten (CV) von 16 % auf. Der niedrigste nachgewiesene Gehalt an organischem Kohlenstoff betrug 0,80 %, während der höchste Wert bei 1,38 % lag.

Im Feld lassen sich zwei unterschiedliche Regionen erkennen. Im südöstlichen Teil mit den Koordinaten $x \leq 60$ m und $y < 80$ m (Feldregion 1) ist mit einem Mittelwert von 0,93 g/100 g ein um 9 % niedrigerer Gehalt an organischem Kohlenstoff festzustellen als im Feldmittel. In einem Streifen mit den Koordinaten $x > 60$ m oder $y > 80$ m, der das Feld westlich und nördlich begrenzt (Feldregion 2), beträgt der Mittelwert 1,14 g/100 g und liegt damit um 12 % über dem Feldmittelwert. Die beiden Mittelwerte wurden mit dem U-Test nach Mann und Whitney getestet und sind signifikant voneinander verschieden ($\alpha = 0,05$). Eine getrennte Betrachtung der beiden Regionen bezüglich ihrer Eigenschaften ist damit zulässig.

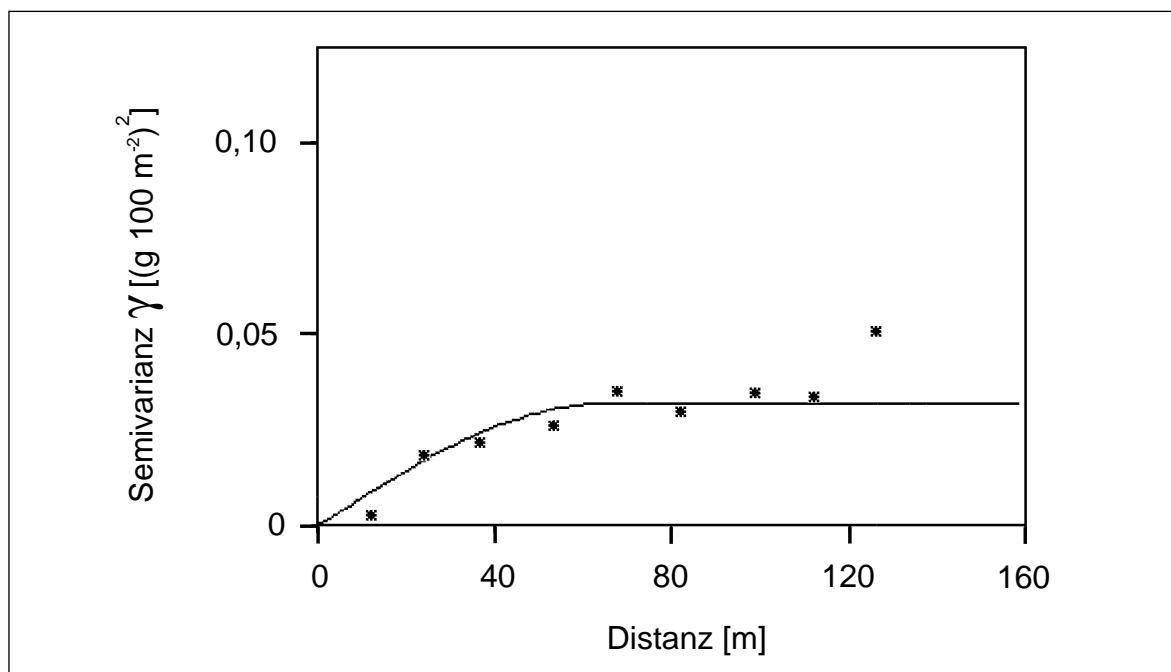


Abb. 9: Semivariogramm des organischen Kohlenstoffgehalts.

4.1.3 Räumliche Abhängigkeit der C_{org} -Gehalte

Über die räumliche Abhängigkeit des C_{org} -Gehalts gibt das Semivariogramm Auskunft (Abb. 9). Aufgetragen wurde die Semivarianz $[\gamma]$ gegen den Abstand der Wertepaare (s. Kapitel 3.6.4). Die C_{org} -Werte des Feldes weisen eine räumliche Struktur auf, die mit einem exponentiellen Modell beschrieben werden kann. Die Korrelationslänge liegt bei 60 m. Der Sill läßt sich zu $0,3 \text{ (g/100g)}^2$ bei einem Nugget-Wert von Null ermitteln. Da der relative Nugget nach *Cambardella et al. (1994)* damit ebenfalls bei Null liegt, ist der C_{org} -Gehalt räumlich streng korreliert. Aufgrund dieser räumlichen Abhängigkeit wurde für den Vergleich der Mittelwerte der beiden Feldregionen (Abschnitt 4.1.2.2) der U-Test angewendet, der im Gegensatz zum t-Test keine unabhängigen Stichproben voraussetzt.

4.1.4 Diskussion

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen bei einem für Ackerböden durchschnittlichen Gehalt an organischem Kohlenstoff (Mittelwert $1,02 \text{ g/100 g}$) und einer kleinen Spannweite der vertikalen Profilmittelwerte eine deutliche horizontale Variabilität ($CV = 16 \%$) für einen $0,86 \text{ ha}$ großen Feldversuch, die jedoch etwas geringer ausfällt als in vergleichbaren Studien. *Elabd et al. (1986)* untersuchten in Etiwanda (Kalifornien) lehmigen Sand auf einer Ackerfläche von $0,64 \text{ ha}$ und stellten eine Variabilität im C_{org} -Gehalt von 28% fest. Zu Streubreiten derselben Größenordnung gelangten *Starrett et al. (1996)*, die in Iowa auf einer Grünlandfläche von 400 m^2 in lehmigem Substrat einen Korrelationskoeffizienten von 20% feststellten. Im gleichen Gebiet untersuchten *Cambardella et al. (1994)* und *Jaynes et al. (1995)* einen mit Mais und Sojabohnen bebauten Lehm Boden und konstatierten eine Variabilität des C_{org} -Gehalts von 31% bei einer Flächengröße von 36 ha bzw. $37,7 \%$ bei einer Flächenausdehnung von 32 ha . Eine Abhängigkeit des Variationskoeffizienten von der Größe der Fläche generell kann jedoch nicht angenommen werden, wie die Untersuchungen von *Cambardella et al. (1994)* weiter zeigen. Eine zweite Versuchsvariante, die auf einer nicht bearbeiteten Ackerfläche durchgeführt wurde, wies bei annähernd gleichem Mittelwert auf 96 ha nur einen Variationskoeffizienten von 22% auf, so daß der Einfluß der Bearbeitung stärker einzuschätzen ist als der der Flächengröße.

Überraschend ist die statistisch nachweisbare Teilung des Feldes in zwei Regionen. Über die gesamte Breite des Schlags befindet sich am westlichen Rand jenseits der Koordinaten $y = 120 \text{ m}$ ebenso wie an der nördlichen Schlaggrenze jenseits $x = 72 \text{ m}$ ein Waldstück bzw. Weideland. Das Feld könnte ursprünglich kleiner gewesen und nach einiger Zeit ver-

größert worden sein. Eine solche Änderung der Bodennutzung ist im Untersuchungsgebiet nicht ungewöhnlich, da Ende der 60er Jahre ein großer Teil ursprünglich als Wald und Wiese genutzten Bodens in Ackerland umgewandelt wurde. Im selben Gebiet ca. 3 km südlich des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schlags stellten *Bunte & Pestemer (1991)* auf einer Fläche von 9,5 ha hohe Variabilitäten im C_{org} -Gehalt fest ($CV = 68 \%$) und zeigten einen Zusammenhang zwischen ehemaliger Bodennutzung und heutigem C_{org} -Gehalt auf. Für die Fläche der vorliegenden Arbeit ist die Nutzungsgeschichte nicht dokumentiert.

4.2 Sorption und Verlagerung von Chlortoluron

4.2.1 Sorptions/Desorptionsisothermen

Die Bestimmung von Isothermen erfolgte, um Aussagen über das Sorptions- bzw. Desorptionsverhalten von Chlortoluron im Boden machen zu können und durch Anpassung einer mathematischen Funktion Parameter für Simulationen zu gewinnen. Der Einfluß der räumlichen Variabilität auf die Verlagerungstiefe, der im Mittelpunkt der Untersuchungen stand, wurde durch Isothermen ermittelt, die an unterschiedlich gemischtem Probenmaterial durchgeführt wurden: Zum einen wurden die Sorptionseigenschaften im gesamten Feld an Probenmaterial untersucht, das aus unbelasteten Schichten aller Rasterpunkte gemischt wurde (s. Kapitel 3.3.3.3). Diese Isothermen werden in der Folge als „Feldmischisothermen“ bezeichnet. Zum anderen mußte Boden einzelner Rasterpunkte untersucht werden, um die räumliche Variabilität der Parameter bestimmen zu können. Für diese Isothermen, die mit innerhalb eines Profils gemischtem Boden durchgeführt wurden, wurde der Begriff „Einzelisothermen“ gewählt.

4.2.1.1 Feldmischisothermen

Abbildung 10 zeigt die Feldmischisothermen bei zwei Untersuchungstemperaturen. Es wurden die sorbierten Konzentrationen und die Konzentrationen der Bodenlösung nach den 24-stündigen Versuchsschritten aufgetragen. In der doppelt logarithmischen Auftragung beschreibt die Regressionsgerade die Freundlich-Isotherme als

$$\lg S = \lg k + m \lg C, \quad (6)$$

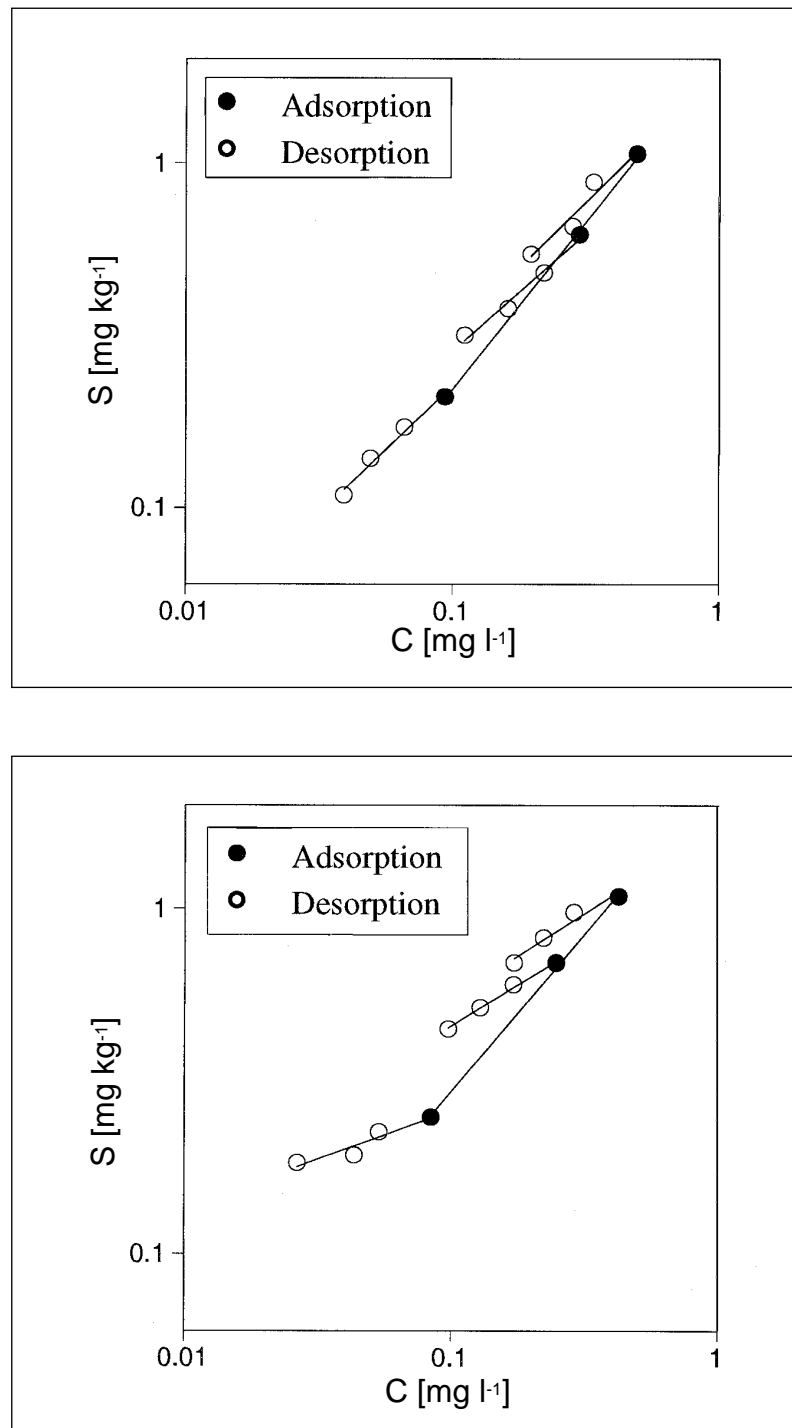


Abb. 10: S/D-Isothermen der Feldmischprobe bei 20 °C (oben) und 3 °C (unten). Aufgetragen ist der sorbierte Gehalt $S \text{ [mg kg}^{-1}\text{]}$ gegen den Gehalt an Chlortoluron in der Lösung $C \text{ [mg l}^{-1}\text{]}$. Gefüllte Symbole zeigen die Meßpunkte der Sorptionsisotherme, offene Symbole die Desorptionsisothermen. Die Linien stellen die linearen Regressionen dar.

so daß man nach Entlogarithmierung von k aus dieser Gleichung die beiden Freundlich-Parameter k und m erhält.

Die Feldmischisothermen wurden bei Raumtemperatur (20 °C) und bei der Durchschnittstemperatur während des Freilandversuchs (3 °C) bestimmt. Bei Ausgangskonzentrationen von 0,2 mg l⁻¹, 0,6 mg l⁻¹ und 1 mg l⁻¹ wurde das nach 24 Stunden adsorbierte Chlortoluron in drei Schritten desorbiert. An den Grafiken sind gut die kontinuierlich abnehmenden sorbierten Herbizidmengen während der Desorptionsphase zu erkennen.

In beiden Temperaturvarianten sind Adsorptions- und Desorptionsisothermen nicht identisch. Bei 3 °C weichen die Desorptionsisothermen stärker von der Adsorptionsisotherme ab. Die Steigung der Desorptionsisothermen nimmt dabei mit steigender Ausgangskonzentration zu (Tab. 4). Bei 3 °C ist der Freundlich-Parameter m für die Desorptionsisotherme der Konzentration $C_0 = 1$ mg l⁻¹ ca. 1,7 mal so hoch wie bei $C_0 = 0,2$ mg l⁻¹.

Tab. 4: Ergebnisse für die Freundlich-Parameter k und m aus der Berechnung linearer Regressionen für die Adsorptions- und Desorptionsisothermen der Feldmischprobe in Abhängigkeit von der Untersuchungstemperatur.

Temp.	Isotherme	C_0 [mg l ⁻¹]	m	k	Korrelations- koeffizient r
3 °C	Adsorption	0,2 - 1	0,912	2,42	0,9994
	Desorption	0,2	0,285	0,50	0,9503
	Desorption	0,6	0,477	1,37	0,9971
	Desorption	1	0,488	1,70	0,9787
20 °C	Adsorption	0,2 - 1	0,973	2,07	0,9995
	Desorption	0,2	0,748	1,26	0,9902
	Desorption	0,6	0,686	1,38	0,9913
	Desorption	1	0,762	1,86	0,9758

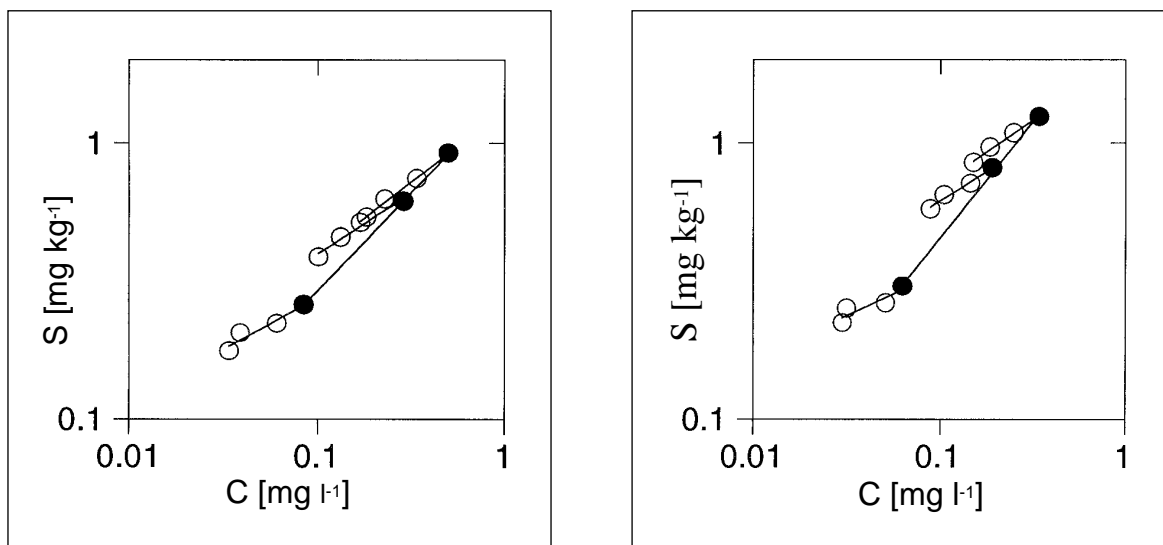


Abb. 11: S/D-Isothermen aus Feldregion 1 am Punkt 24/50 (links) und Feldregion 2 am Punkt 12/100 (rechts) gemessen bei 3 °C. Gefüllte Symbole stellen die Adsorptionsisothermen, offene Symbole die Desorptionsisothermen dar. Die Linien zeigen die linearen Regressionen.

Bei 20 °C liegen nur geringe Unterschiede zwischen den Desorptionsisothermen bezüglich ihrer Steigung vor. Die Regressionsgeraden verlaufen annähernd parallel. Der Mittelwert ihrer Steigungen ($m = 0,732$) ist jedoch deutlich kleiner als die Steigung der Adsorptionsisotherme. Die k_{des} -Werte steigen in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration kontinuierlich an. Alle Desorptionskoeffizienten, die bei 3 °C gemessen wurden, liegen unter den bei 20 °C ermittelten.

4.2.1.2 Einzelisothermen

Die acht Rasterpunkte der Proben, an denen Einzelisothermen gemessen wurden, befinden sich je zur Hälfte in den Feldregionen 1 und 2 (s. Kapitel 3.3.3.3). Exemplarisch für alle Einzelisothermen sind in Abbildung 11 die S/D-Isothermen für 3 °C an den Punkten 24/50 und 12/100 dargestellt. Sie repräsentieren bezüglich ihrer Lage sowie der Freundlich-Parameter k_{ad} und m die beiden Feldregionen.

Verglichen mit den Feldmischisothermen, bei denen das unterschiedliche Sorptionsverhalten durch die Variation der Temperatur verursacht wurde, variieren die acht Einzelisothermen in ihrem kinetischen Sorptionsverhalten weniger. Dennoch lassen sich deutliche Differenzierungen anhand der Parameter in Tabelle 5 und 6 feststellen. Sowohl für die k_{ad} -Werte als auch für die Freundlich-Exponenten m gilt, daß der Mittelwert der vier Isothermen aus Feldregion 1 niedriger ist als der Mittelwert aller acht Punkte ($k_{ad} = 2,2047$ und $m = 0,8000$), während er für Feldregion 2 höher liegt. Dieses Ergebnis stimmt mit dem der C_{org} -Untersuchung überein: Der Gehalt an organischem Kohlenstoff ist in Feldregion 1 ebenfalls niedriger und liegt in Feldregion 2 höher als der Feldmittelwert.

Die Mittelwerte von k_{ad} bzw. m der beiden Feldregionen wurden mittels U-Test nach Mann & Whitney (Weber, 1980) auf ihre Unabhängigkeit geprüft. Dabei ergab sich, daß die Mittelwerte der Exponenten m signifikant verschieden sind, während für k_{ad} die Hypothese der Zugehörigkeit zu einer gleichen Grundgesamtheit nicht abgelehnt werden konnte ($\alpha = 0,05$). Dieses Ergebnis verdeutlicht die große räumliche Variabilität des Sorptionsparameters k_{ad} . Eine kleinräumige Variabilität, die sich in der Unterteilung der Versuchsfläche bezüglich ihrer Merkmals-

Tab. 5: Statistische Auswertung der vier Adsorptionsisothermen aus Feldregion 1 ($x \leq 60$ m und $y < 80$ m) für die Freundlich-Parameter k_{ad} und m bei 3 °C.

Feldregion 1		Parameter bei 3 °C		
X	Y	k_{ad}	m	r
12	40	2,18	0,80	0,998
24	50	1,50	0,71	0,999
48	0	2,18	0,77	0,996
60	40	2,15	0,75	1,000
Mittelwert		2,00	0,75	0,999
Standardabweichung		0,334	0,038	0,002
Variationskoeffizient		17 %	5 %	0,2 %

ausprägungen für den C_{org} -Gehalt oder den Parameter m ausdrückt, wird von ihr überlagert, so daß für die Parameter k_{ad} keine Differenzierung in zwei Feldregionen möglich ist.

4.2.1.3 Abhängigkeit des Freundlich-Parameters k_{ad} vom C_{org} -Gehalt

Ein möglicher Zusammenhang zwischen dem das Sorptionsverhalten beschreibenden Parameter k_{ad} und dem C_{org} -Gehalt wurde durch eine Regressionsanalyse geprüft. Als erstes Merkmal wurden die C_{org} -Gehalte der Einzelisothermen bzw. des Feldmittelwerts gewählt. Dagegen wurden die k_{ad} -Werte der Einzelisothermen und die k_{ad} -Werte der Feldmischisothermen aufgetragen. Der Korrelationskoeffizient wurde für eine lineare Regression 1. Ordnung berechnet und beträgt $r = 0,446$. Er ist nicht signifikant von Null verschieden ($\alpha = 0,01$).

Tab. 6: Statistische Auswertung der vier Adsorptionsisothermen aus Feldregion 2 ($x > 60$ m oder $y > 80$ m) für die Freundlichparameter k_{ad} und m bei 3 °C.

Feldregion 2		Parameter bei 3 °C		
X	Y	k_{ad}	m	r
0	90	2,07	0,86	0,999
12	100	3,16	0,84	0,999
48	120	2,38	0,83	0,998
60	100	2,03	0,85	1,000
Mittelwert		2,41	0,85	0,999
Standardabweichung		0,526	0,013	0,001
Variationskoeffizient		22 %	2 %	0,1 %

4.2.1.4 Verteilungskoeffizient k_D

In vielen Studien zur Sorption wurden Korrelationen zwischen dem C_{org} -Gehalt und dem Verteilungskoeffizienten untersucht (z.B. *van Bladel et al., 1977; Litz & Blume, 1985; Gottesbüren 1991; Bunte et al., 1992; González-Pradas et al., 1994*). Der Verteilungskoeffizient k_D leitet sich aus der Annahme linearen Sorptionsverhaltens ab (s. Kapitel 2.4):

$$S = k_D C \quad (4)$$

Diese Vereinfachung wird häufig in Sorptionsmodellen gemacht, da der Parameter k_D einfach zu bestimmen bzw. über Näherungsgleichungen abzuschätzen ist (*Dibbern, 1992*) und die Vernachlässigung der Nichtlinearität bei Modellierungen bis dato als gute Näherung angesehen wurde (*Walker, 1987*). Die Beziehung in Gleichung (4) setzt jedoch voraus, daß der Quotient aus sorbiertem und gelöstem Anteil des Stoffs für beliebige Ausgangskonzentrationen gleich bleibt.

Tab. 7: Verteilungskoeffizienten k_D der acht Einzelisothermen bei 3 °C und der Feldmischisothermen bei 3 °C und 20 °C. Die Bezeichnung k_D 1-3 bezieht sich auf die drei Konzentrationsstufen der Ausgangslösung.

Punkt	k_D 1 1,0 mg l ⁻¹	k_D 2 0,6 mg l ⁻¹	k_D 3 0,2 mg l ⁻¹	k_D Mittelwert
0/90	2,27	2,58	2,90	2,59
12/40	2,50	3,06	3,59	3,05
12/100	3,66	4,27	4,84	4,26
24/50	1,85	2,14	3,09	2,36
48/0	2,55	3,30	3,94	3,26
48/120	2,68	3,22	3,63	3,18
60/40	2,68	3,10	4,20	3,33
60/100	2,68	2,47	2,90	2,88
Misch 3 °C	2,66	2,83	2,98	2,82
Misch 20 °C	2,16	2,08	2,23	2,16

Tabelle 7 zeigt die nach Gleichung (4) berechneten Verteilungskoeffizienten k_D der Einzel- und der Feldmischisothermen. Bei allen 3 °C-Isothermen war k_D abhängig von der Ausgangskonzentration der Adsorptionslösung und verhielt sich antiproportional zum Chlortolurongehalt vor dem Adsorptionsschritt. Die k_D -Werte der bei 20 °C gemessenen Feldmischisotherme weist diesen Trend nicht auf. Um die Hypothese eines Zusammenhangs zwischen den C_{org} -Gehalten der Einzelisothermen und den k_D -Werten zu prüfen, sind in Abbildung 12 die Mittelwerte der Verteilungskoeffizienten gegen die C_{org} -Gehalte an den Rasterpunkten bzw. im Fall der Feldmischisothermen gegen den Feldmittelwert aufgetragen. Der Korrelationskoeffizient beträgt $r = 0,292$ und ist nicht signifikant von Null verschieden ($\alpha = 0,01$). Ein Zusammenhang zwischen Verteilungskoeffizienten und organischer Substanz ist daraus nicht abzuleiten.

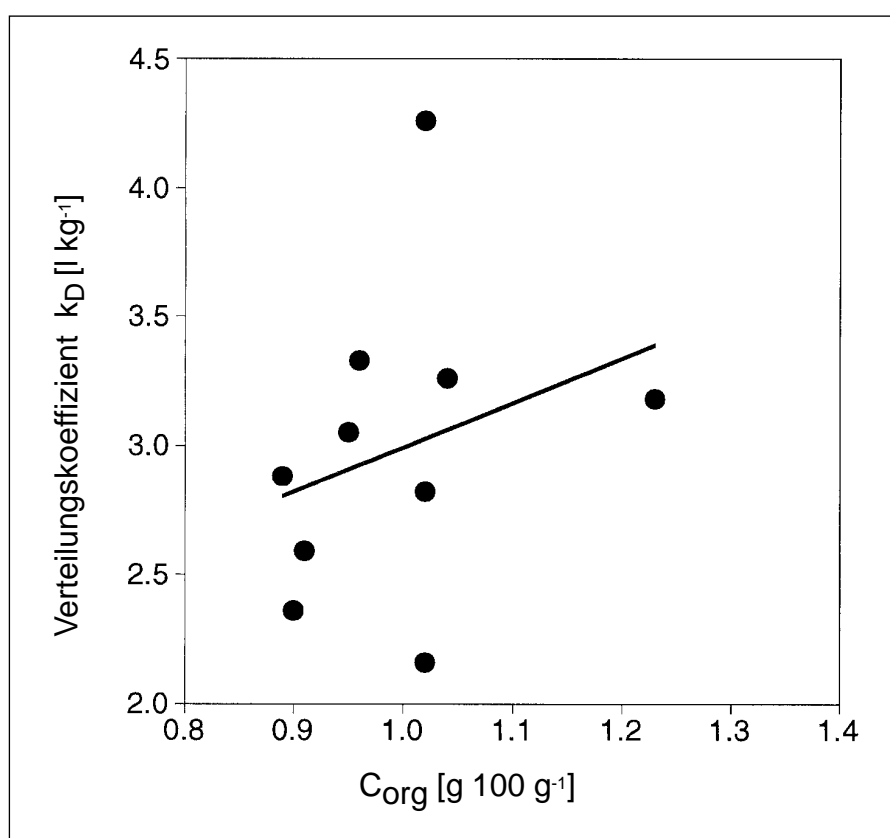


Abb. 12: Korrelation zwischen den Verteilungskoeffizienten k_D [l kg⁻¹] und den Gehalten an organischem Kohlenstoff C_{org} [g 100 g⁻¹]. Die Verteilungskoeffizienten wurden berechnet aus den Adsorptionsisothermen der Einzel- und Feldmischisothermen nach Gl. (4).

4.2.2 Verlagerungsversuch

4.2.2.1 Applikationsverteilung und flächenbezogene Konzentrationen

Nach der Applikation von 2,1 kg/ha Chlortoluron im Herbst 1994 wurde die Untersuchungsfläche an 62 Rasterpunkten beprobt, um die Verteilung des Wirkstoffs nach der Applikation zu ermitteln (s. Kapitel 3.3.3.1).

Wie Abbildung 13 zeigt, war bereits die Ausbringung des Chlortoluron mit einer hohen Variabilität behaftet. Obwohl die theoretische durchschnittliche Applikationsmenge 210 mg m^{-2} betrug, fand sich im Mittel nur eine Flächenkonzentration von 160 mg m^{-2} bei einem Variationskoeffizienten von 60 % wieder. Die Mittelwerte späterer Probenahmen in

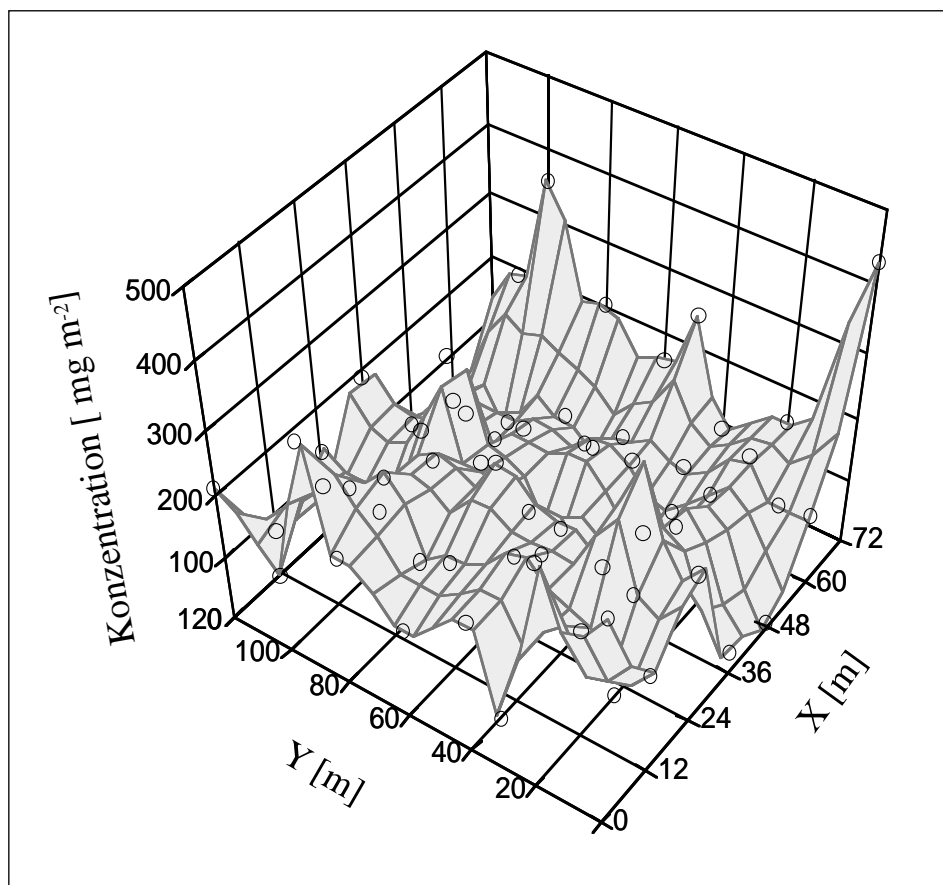


Abb. 13: Verteilung des Wirkstoffs Chlortoluron nach der Applikation im Herbst 1994 berechnet als Flächenkonzentration.

Tabelle 8 zeigen, daß der Gesamtgehalt von der Applikation zur nächsten Probenahme stieg, danach jedoch kontinuierlich fiel. Für die Umrechnung der Konzentrationen auf die flächenbezogene Belastung wurde eine mittlere Lagerungsdichte von $1,55 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen, wie sie in der SFB-Datenbank dokumentiert ist. Ein Vergleich der berechneten Flächenkonzentration mit den gemessenen Werten nach 60 mm Niederschlag über einen t-Test (Weber, 1980) ergab keinen signifikanten Unterschied. Für die Simulation der Verlagerung wurde daher als Ausgangsmenge eine Flächenkonzentration von 222 mg m^{-2} angenommen.

Tabelle 8: Flächenkonzentrationen [mg m^{-2}] und Variationskoeffizienten des Wirkstoffs Chlortoluron an den drei Probenahmeterminen.

	Applikation 4.11.1994	60 mm 7.12.1994	130 mm 4.1.1995	353 mm 20.3.1995
Flächenmittel [mg m^{-2}]	160	222	156	130
Variationskoeffizient [%]	60	57	49	52

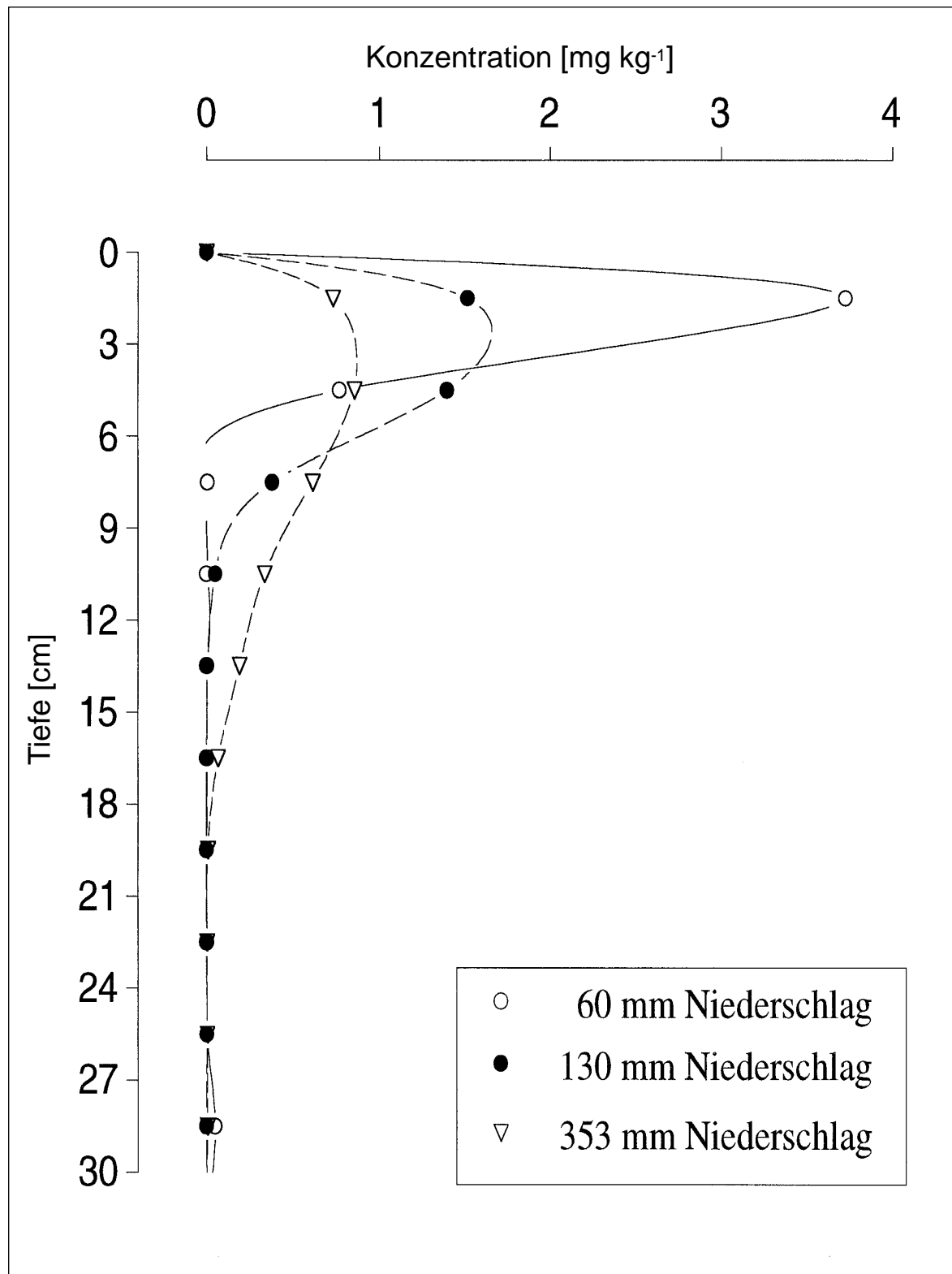


Abb. 14: Feldgemittelte Massenkonzentrationen von Chlortoluron in den Bodenschichten des A_p -Horizonts. Dargestellt sind die gemessenen Verlagerungsprofile nach 60 mm (○), 130 mm (●) und 353 mm (▽) Niederschlag in einer Tiefenaufösung von 3 cm.

4.2.2.2 Feldgemittelte Konzentrationsprofile

Einen Überblick über die Verlagerungssituation im Freiland gibt Abbildung 14. Aufgetragen wurde das arithmetische Mittel der Massenkonzentration im A_p -Horizont, das an 30 Rasterpunkten in einer Tiefenauflösung von 3 cm nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag gemessen wurde (s. Kapitel 3.3.3.2).

Am ersten Probenahmetermin nach 60 mm Niederschlag befand sich der Hauptanteil des aufgetragenen Wirkstoffs noch im Bodenkompartment von 0-3 cm. Die durchschnittliche Massenkonzentration betrug 3,7 mg Chlortoluron pro kg Boden bei einem Variationskoeffizienten von 55 %. Ein zweiter sehr kleiner Konzentrationspeak trat in einer Tiefe von 27-30 cm auf und konnte an sieben Beprobungsstellen nachgewiesen werden. Sein Anteil an der gesamten verlagerten Masse betrug etwa 1%.

Zum Zeitpunkt der zweiten Beprobung hatte eine geringe aber deutliche Verlagerung eingesetzt. Nach einer Niederschlagsmenge von 130 mm zeichnete sich eine leichte Verbreiterung des Konzentrationsprofils ab. Der Hauptanteil des Chlortoluron (86%) war bis in 6 cm Tiefe gleichmäßig auf die beiden oberen Kompartimente verteilt bei Mittelwerten von 1,5 bzw. 1,4 mg kg⁻¹ (CV = 54 % bzw. 69 %).

Am Verlagerungsprofil nach 353 mm Niederschlag ist die zunehmende Verbreiterung des Peaks gut zu erkennen. Chlortoluron war bis in die Tiefe von 15-18 cm nachweisbar, wobei 77% des Wirkstoffs sich in den ersten neun Zentimetern des Profils befanden. Die restliche Substanz bildete eine lange Tailing-Front mit sehr geringen Konzentrationen unter 0,5 mg kg⁻¹ Boden.

Aus Tabelle 9 lassen sich die Mittelwerte der Konzentrationen in den gemessenen Bodenschichten, ihre Streuungen und Verteilungsformen über den gesamten Versuchszeitraum ablesen. Die Variationskoeffizienten der Gesamtkonzentrationen steigen in den Bodenkompartmenten, die unterhalb der Hauptfrachten liegen, zu allen Probenahmeterminen auf den doppelten Wert und darüber an. Die Verteilungsform der Konzentrationen wurde mit dem KSL-Test geprüft. Um die Grenzkriterien der Verteilung nach *Lilliefors (1967)* auf die Ergebnisse anwenden zu können, muß die Stichprobenzahl $n > 3$ sein, d. h. innerhalb einer Schicht muß in mindestens vier Proben Chlortoluron nachgewiesen worden sein. Daher sind nicht für alle Schichten Verteilungsformen angegeben. Die Konzentrationen sind in einigen Schichten normal, in anderen lognormal verteilt, ohne eine Regelmäßigkeit bezüglich der Tiefe oder Stichprobenzahl erkennen zu lassen. Konnten beide Hypothesen einer Verteilungsform nicht abgelehnt werden, wurde diejenige mit der kleineren Prüfgröße

Tab. 9: Mittelwerte, Variationskoeffizienten und Verteilungsformen der Gesamtkonzentrationen von Chlortoluron [mg kg^{-1}], berechnet für $\alpha = 0,05$ nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag sowie die Anzahl der Proben, in denen Chlortoluron in der Schicht über der Bestimmungsgrenze lag.

Tiefe [cm]	Probenahme nach 60 mm Niederschlag				Probenahme nach 130 mm Niederschlag				Probenahme nach 353 mm Niederschlag			
	Mittelwert [mg kg^{-1}]	Variationskoeffizient	Verteilung	Anzahl	Mittelwert [mg kg^{-1}]	Variationskoeffizient	Verteilung	Anzahl	Mittelwert [mg kg^{-1}]	Variationskoeffizient	Verteilung	Anzahl
0 - 3	3,723	55 %	–	30	1,516	54 %	normal	30	0,730	61 %	lognorm.	30
3 - 6	0,770	158 %	lognorm.	28	1,397	69 %	normal	29	0,854	62 %	normal	30
6 - 9	0,005	235 %	normal	3	0,380	141 %	lognorm.	22	0,612	63 %	normal	28
9 - 12	0,001	548 %		2	0,050	249 %	lognorm.	9	0,335	136 %	lognorm.	20
12 - 15	0,003	402 %		1	0,001	548 %		1	0,189	166 %	normal	13
15 - 18	0,001	382 %		2	0,003	548 %		1	0,065	275 %	lognorm.	9
18 - 21	0,002	387 %		2	0,001	548 %		1	0,007	329 %	lognorm.	4
21 - 24	0,002	306 %		3	0,001	548 %		1	0,002	548 %		1
24 - 27	0,002	389 %		2	0,002	548 %		2	0,004	548 %		1
27 - 30	0,050	291 %	normal	7	0	–		0	0,006	445 %		2

gewählt. Eine Ausnahme bildete die obere Bodenschicht der Beprobung nach 60 mm Niederschlag, bei der sowohl die Hypothese einer normalen wie die einer lognormalen Verteilung abgelehnt werden mußte. Eine Gesetzmäßigkeit oder Tendenzen im Zusammenhang der Verteilungsform mit der Höhe des Variationskoeffizienten lag nicht vor.

4.2.2.3 Einzelne Konzentrationsprofile

Die Untersuchungsergebnisse aller 30 Profile finden sich im Anhang (Tab. II-IV). Es traten große Unterschiede im Sorptionsverhalten auf. An Rasterpunkten, die sich in der Feldregion 1 befinden, trat eine stärkere Verlagerung ein als an den übrigen Rasterpunkten. In diesem Teil des Schlages liegen die Gehalte an organischem Kohlenstoff niedriger als in Feldregion 2 (s. Kapitel 4.1.2). Die auftretende Dispersion ist besonders gut an der Anzahl der Bodenschichten zu erkennen, in denen innerhalb eines Profils Chlortoluron nachgewiesen werden konnte, z.B. an den Punkten 0/90, 12/40 und 24/50 nach 353 mm Niederschlag. Je mehr Kompartimente in das Konzentrationsprofil einbezogen sind, desto größer ist der Einfluß der Dispersion. Eine Besonderheit weist das Verlagerungsprofil am Punkt 60/100 auf. Nach 353 mm Niederschlag hatte sich ein zweiter Verlagerungspeak ab einer Tiefe von 18 cm ausgebildet, der sich über die Untersuchungsgrenze von 30 cm hinaus erstreckte. Das abweichende Sorptionsverhalten an diesem Punkt ist durch einen erhöhten Tongehalt zu erklären, auf den in Kapitel 4.2.5.2 näher eingegangen wird. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff liegt niedriger als der Feldmittelwert und kann nicht mit der Erscheinung eines zweiten Peaks in Verbindung stehen.

4.2.2.4 Verlagerungstiefen

Zur Darstellung der Verlagerung innerhalb der 90 analysierten Profile wurde als Verlagerungstiefe die mittlere Verlagerungstiefe definiert, die sich nach einer Gewichtung der Konzentrationen innerhalb des Profils ergibt (s. Kapitel 3.6.2): Die räumlichen Muster sind in den Abbildungen 15-17 dargestellt. Die Berechnungsergebnisse für alle 90 Profile sind im Anhang (Tab. V) dokumentiert.

Ein räumliches Muster, wie es sich für den C_{org} -Gehalt durch die Feldregionen 1 und 2 darstellen ließ, war nicht eindeutig auszumachen. Allgemein war lediglich ein tendenzieller Zusammenhang zu erkennen: In Feldregion 1, der Region mit niedrigerem C_{org} -Gehalt, wurden im Durchschnitt höhere Verlagerungstiefen erreicht als in Feldregion 2. Die größte Transportstrecke der maximalen Profilkonzentration wurde mit 10 cm am Rasterpunkt 12/70 gemessen.

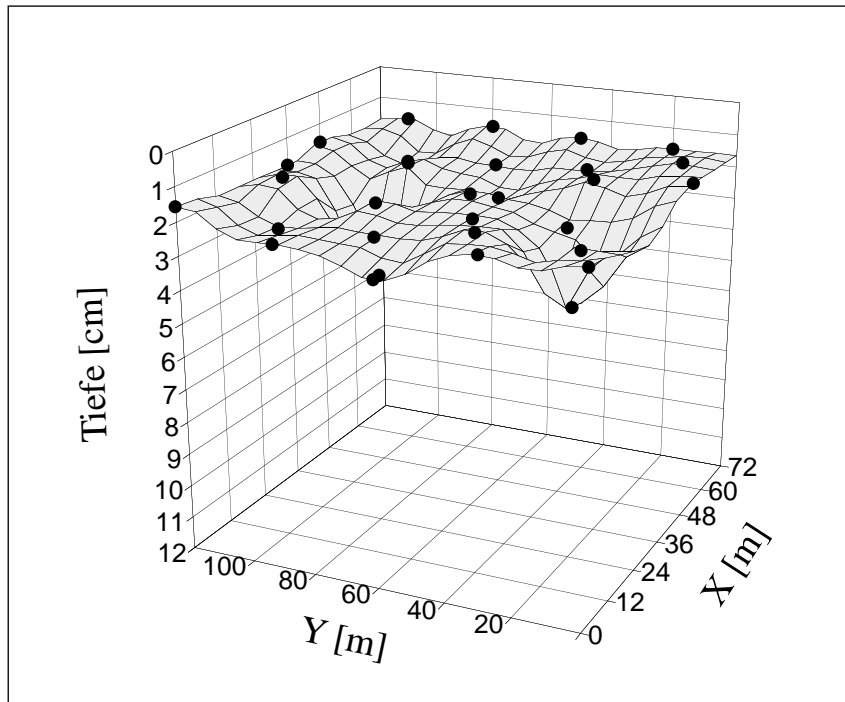


Abb. 15: Verlagerungstiefe von Chlortoluron [cm] im Freilandversuch nach 60 mm Niederschlag.

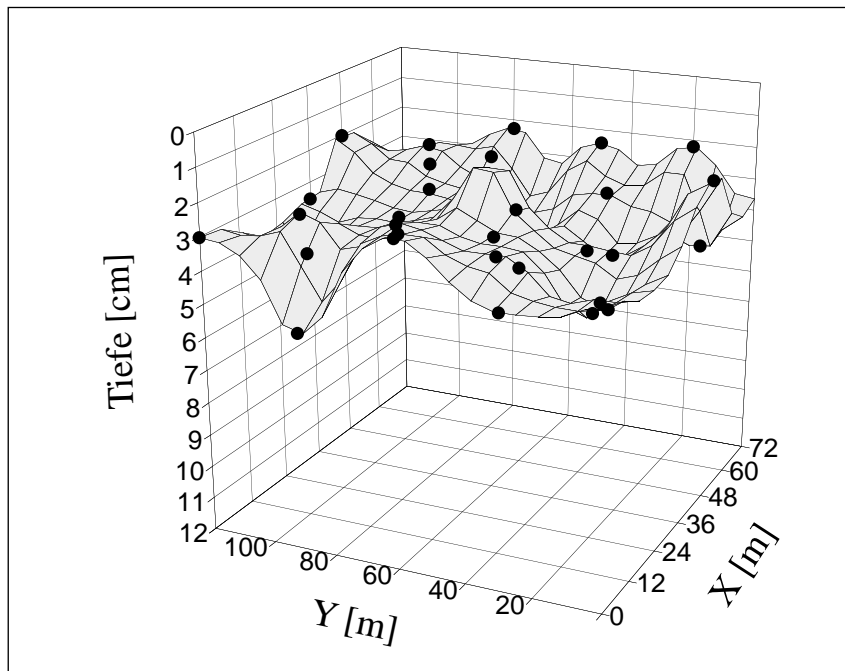


Abb. 16: Verlagerungstiefe von Chlortoluron [cm] im Freilandversuch nach 130 mm Niederschlag.

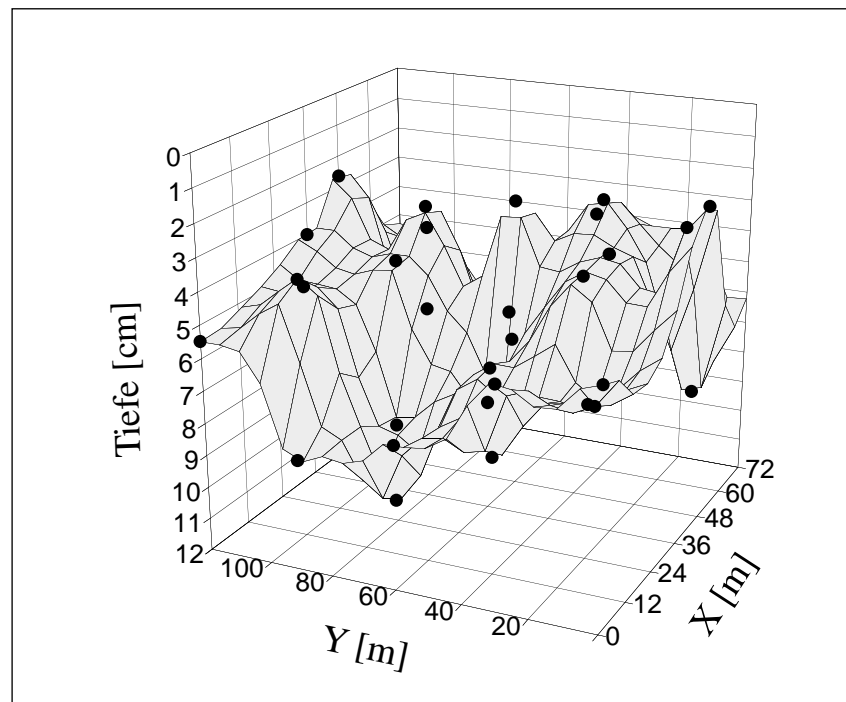


Abb. 17: Verlagerungstiefe von Chlortoluron [cm] im Freilandversuch nach 353 mm Niederschlag.

Tab. 10: Ergebnisse der statistischen Untersuchung der Verlagerungstiefen nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag.

	Probenahme 1 60 mm Nd	Probenahme 2 130 mm Nd	Probenahme 3 353 mm Nd
Mittelwert [cm]	2,1	3,4	5,8
Variations- koeffizient [%]	36	31	39
Minimum [cm]	1,5	1,5	2,2
Maximum [cm]	4,9	5,5	10,3

Am Punkt 48/0 wurde Chlortoluron am geringsten verlagert. An dieser Stelle verblieb die höchste Konzentration bis zum Ende des Versuchs in der 0-3 cm Schicht. Im Bereich der Punkte 60/70, 60/100 und 72/80 hatte sich in der Fläche, die durch die Verlagerungstiefen aufgespannt wird, ein „Loch“ ausgebildet. Auf einen Zusammenhang mit ebenfalls in diesem Teil des Feldes auftretenden erhöhten Ton- und Schluffgehalten wird in Kapitel 4.2.4.2 eingegangen.

Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der klassischen statistischen Untersuchung der Verlagerungstiefen aller Probenahmen im Überblick. Der Mittelwert der Verlagerungstiefe nahm bei nur wenig verändertem Variationskoeffizienten von 31-39 % mit zunehmender Niederschlagsmenge von 2,1 auf 5,8 cm kontinuierlich zu. Die Länge der kürzesten Transportstrecke veränderte sich erst nach der zweiten Probenahme und auch dann weniger als 1 cm von 1,5 auf 2,2 cm, wohingegen der weiteste Transportweg sich vom ersten zum dritten Probenahmetermin von 4,9 auf 10,3 cm verdoppelte. Es trat wie erwartet eine sorptionsbedingte Spreizung des feldgemittelten Verlagerungspeaks ein.

4.2.2.5 Räumliche Abhängigkeit der Verlagerungstiefen

Die mangelnde Korrelation der Verteilungskoeffizienten k_D der Isothermen mit dem C_{org} -Gehalt läßt vermuten, daß trotz strenger räumlicher Abhängigkeit der organischen Substanz die Verlagerungstiefen nicht räumlich korreliert sind. Sie wurden geostatistisch anhand von Variogrammen nach *Isaaks & Srivastava (1989)* untersucht (s. Kapitel 3.6.4). In Abbildung 18 sind die resultierenden Semivariogramme dargestellt. Die Wertepaare zeigen keinen Anstieg im unteren Abstandsbereich. Eine Korrelationslänge kann nicht bestimmt werden, da sie unterhalb der Auflösung des Meßrasters liegt. Daher ist die Anpassung einer Variogrammfunktion nicht sinnvoll. Die Verlagerungstiefen sind damit bei der angewandten Rasterweite von 12 bzw. 20 m als räumlich unabhängig anzusehen.

4.2.2.6 Abhängigkeit der Verlagerungstiefe vom C_{org} -Gehalt

Wie bereits in Kapitel 4.2.2.4 angeführt, ließ sich nur eine tendenzielle Übereinstimmung in der räumlichen Struktur der C_{org} -Gehalte und der Verlagerungstiefen ausmachen. Da die Verlagerungsgeschwindigkeit von der Stärke der Sorption abhängig ist und diese durch den Gehalt an organischem Kohlenstoff bestimmt wird, sollte ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Verlagerungstiefe und dem C_{org} -Gehalt bestehen. Diese These wurde überprüft durch eine Regressionsanalyse des C_{org} -Gehalts und der Verlagerungstiefen nach

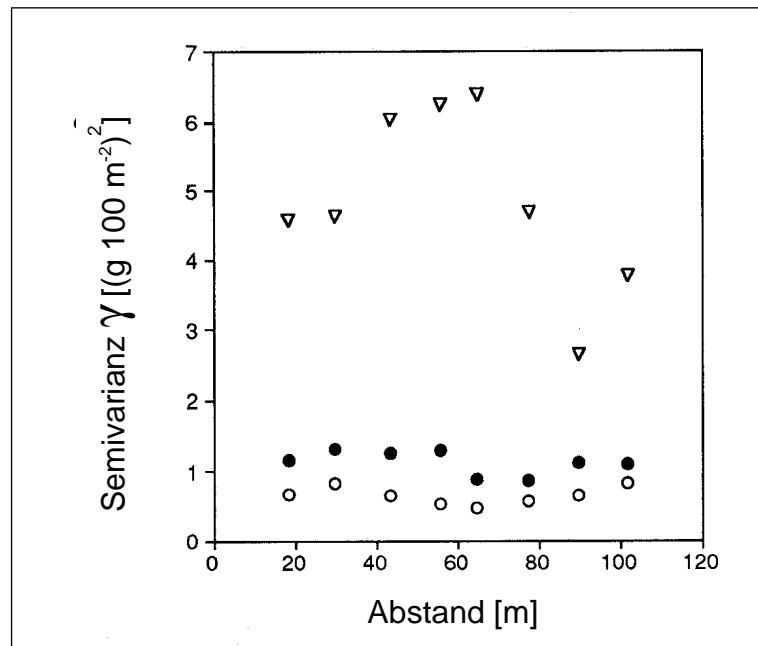


Abb. 18: Semivariogramme der Verlagerungstiefen von Chlortoluron [cm] im Freilandversuch nach 60 mm (○), 130 mm (●) und 353 mm (▽) Niederschlag.

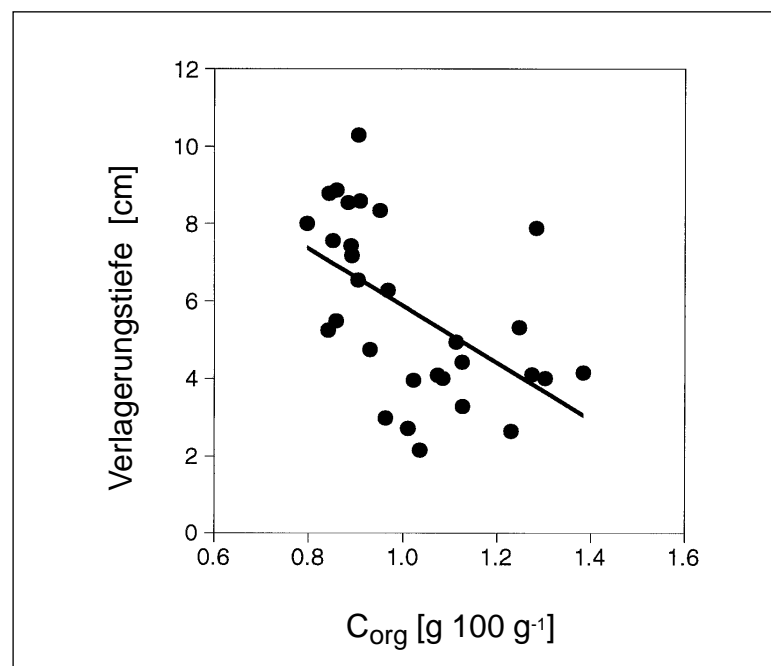


Abb. 19: Lineare Regression der Verlagerungstiefen von Chlortoluron [cm] nach 353 mm Niederschlag und dem C_{org}-Gehalt.

60, 130 und 353 mm Niederschlag. Beispielhaft zeigt Abbildung 19 die lineare Regression für den letzten Probenahmetermin.

Zu Beginn des Freilandversuchs waren die geprüften Größen schwach negativ korreliert. Die Verlagerungstiefe verhielt sich umgekehrt proportional zum C_{org} -Gehalt. Der Korrelationskoeffizient der ersten Probenahme lag mit $r = 0,147$ sehr niedrig. Mit zunehmender mittlerer Verlagerungstiefe im Feld stieg er von $r = 0,225$ bis auf $r = 0,537$ am Ende des Versuchs an. Die Prüfung auf Signifikanz nach *Weber (1980)* weist allein den letzten Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % als signifikant von Null verschieden aus. Damit war nur zum letzten Probenahmezeitpunkt eine statistisch gesicherte Abhängigkeit der Verlagerungstiefe vom Gehalt an organischem Kohlenstoff gegeben.

4.2.2.7 Zusammenhang zwischen den Verlagerungstiefen und den k_{ad} -Werten

In Verlagerungsmodellen werden k_{ad} -Werte, wie sie im Kapitel 4.2.1.2 vorgestellt wurden, als Kennwerte für das Sorptionsverhalten eingesetzt. Dabei wird angenommen, daß mit diesen im Labor ermittelten Parametern das Sorptionsverhalten auch im Freiland charakterisiert werden kann. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde eine lineare Regression zwischen den k_{ad} -Werten der Einzelisothermen und den Verlagerungstiefen an den acht Rasterpunkten vorgenommen, deren Boden für die Bestimmung der Isothermen als Material diente.

Nach 60 mm Niederschlag betrug der Korrelationskoeffizient $r = 0,166$. Er erhöhte sich mit zunehmender Niederschlagsmenge über $r = 0,261$ bei 130 mm auf $r = 0,386$ nach 353 mm Niederschlag. Alle Korrelationen sind nicht signifikant von Null verschieden.

4.2.2.8 Einfluß der Korngrößenverteilung auf die Verlagerung

Neben einer Adsorption an die organische Substanz des Bodens ist für Phenylharnstoffe auch eine Beeinflussung des Sorptionsverhaltens durch Ton dokumentiert (z.B. *Scheffer & Schachtschabel, 1992; Ukrainczyk & Ajwa, 1996*). Für das untersuchte Feld des Freilandversuchs liegen für elf zufällig ausgewählte Punkte Korngrößenanalysen des A_p -Horizontes vor (*Lampe, 1996*). Die Variation des Sand-, Schluff- und Tongehalts ist in Abbildung 20 gegen die Feldkoordinaten aufgetragen.

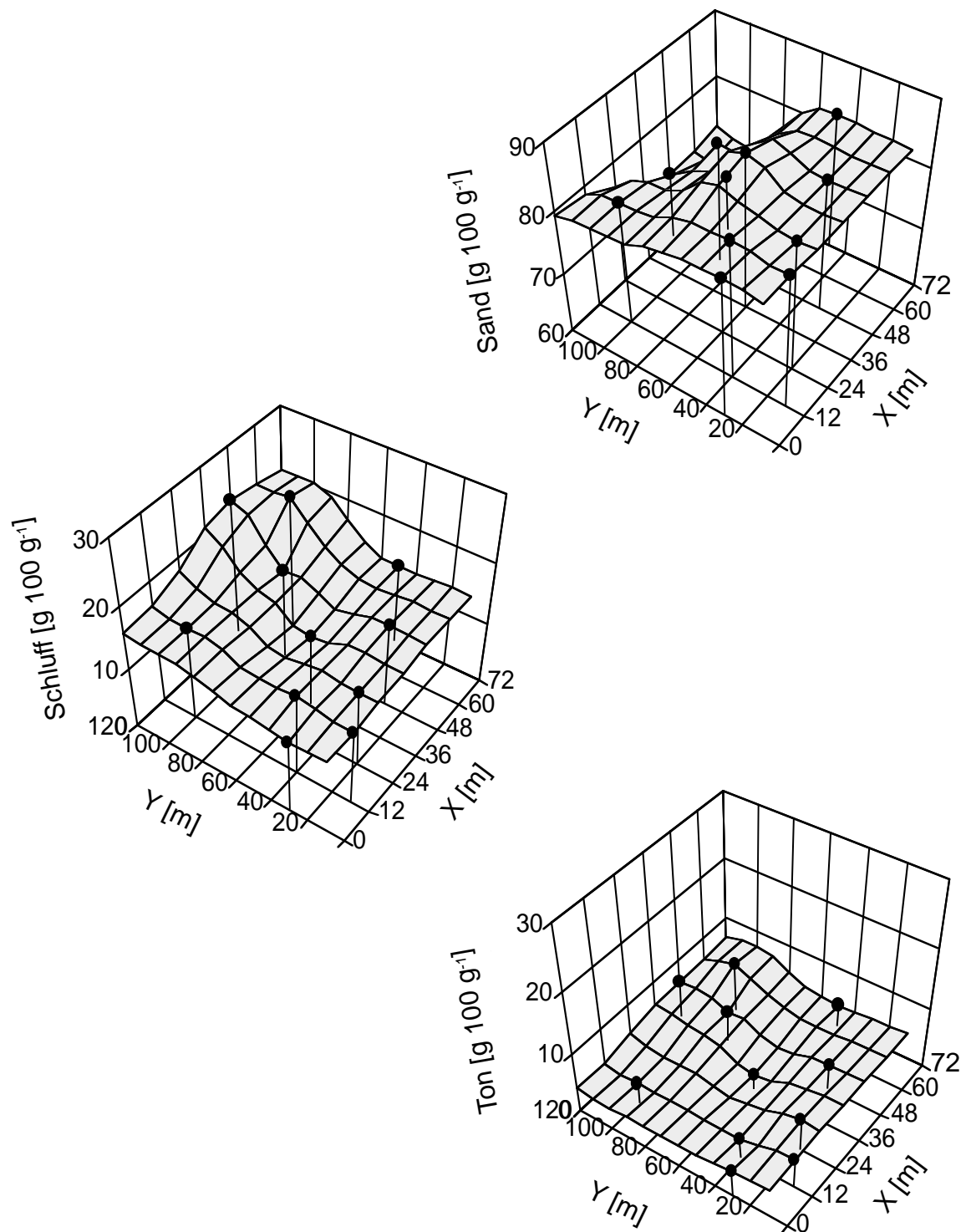


Abb. 20: Korngrößenverteilung auf der Untersuchungsfläche des Freilandversuchs. Aufgetragen sind die Massenanteile [g/100g] von Sand (oben), Schluff (Mitte) und Ton (unten) im A_p-Horizont gegen die Koordinaten der Probenahmepunkte.

Tab. 11: Korrelationskoeffizienten [r] zwischen dem Sand-, Schluff und Tongehalt und der gemessenen Verlagerungstiefe im Freilandversuch nach 60 mm (P1), 130 mm (P2) und 353 mm Niederschlag (P3). Signifikanzgrenze für $\alpha = 0,01$: $r = 0,735$.

	Tiefe P1	Tiefe P2	Tiefe P3
Sand	0,0095	0,2672	0,2672
Schluff	0,0718	0,3516	0,2969
Ton	0,2175	0,1418	0,1296

Der Sandgehalt ist auf der gesamten Fläche gleichmäßig hoch bei einem mittleren Gehalt von 80 %. Auch im Tongehalt (Mittelwert 5 %) sind wenige Schwankungen zu erkennen. Der Schluffgehalt weist stärkere räumliche Differenzen auf und bewegt sich im Mittel um 15 %. Deutlich ist im Nordwesten des Feldes an den Rasterpunkten 48/90, 48/120 und 60/100 ein Anstieg der Ton- und Schluffgehalte bei stark sinkendem Sandgehalt zu erkennen. Am Punkt 60/100 ist der Tongehalt doppelt so hoch und der Schluffgehalt um die Hälfte höher als der Feldmittelwert, während der Sandgehalt um 10 % tiefer liegt. Im Unterboden (40-70 cm) wurden dreifach höhere Schluff- und Tongehalte gemessen als an den benachbarten Rasterpunkten 48/90 und 72/50.

Die Überprüfung einer Abhängigkeit der Verlagerungstiefen von der Korngrößenverteilung (Tab. 11) ergab zu keinem Zeitpunkt des Versuchs eine signifikante Korrelation oder einen tendenziellen Zusammenhang.

4.2.3 Abbau

Neben der Sorption und Verlagerung unterliegt Chlortoluron im Boden wie alle Pflanzenschutzmittel chemischen und biologischen Abbauprozessen. Ihre Geschwindigkeit wird durch den Abbaukoeffizienten μ bestimmt. Er gibt die Menge Wirkstoff an, die pro Zeiteinheit abgebaut wird. In der Regel wird die Kinetik des Abbaus mit einer Reaktion 1. Ordnung beschrieben. Aus dem Abbaukoeffizienten wird die Halbwertszeit berechnet. Sie gibt den Zeitraum an, nach dem 50 % des Wirkstoffs nicht mehr in seiner ursprünglichen, wirksamen Form vorliegen (s. Kapitel 3.6.4).

Die Abbaukoeffizienten wurden aus den gemittelten Flächenkonzentrationen der Probenahmen nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag berechnet und ergaben für den Versuchsabschnitt zwischen der ersten und zweiten Probenahme $\mu_1 = 0,0126 \text{ d}^{-1}$ und zwischen der zweiten und dritten Probenahme $\mu_2 = 0,0026 \text{ d}^{-1}$. Der Abbaukoeffizient für den gesamten Versuchszeitraum betrug $\mu_{\text{ges}} = 0,0052$. Daraus berechnen sich Halbwertszeiten von $t_{1/2} = 55$ Tage und $t_{1/2} = 266$ Tage für die beiden Versuchsabschnitte bzw. $t_{1/2} = 134$ Tage über den gesamten Versuchszeitraum.

4.2.4 Diskussion

4.2.4.1 Diskussion der Isothermen

Feldmischisothermen

In den Untersuchungen der Feldmischisothermen wurde mit Abnahme der Temperatur weniger Chlortoluron adsorbiert. Die Freisetzung des festgelegten Herbizids in die Bodenlösung erfolgte bei niedriger Temperatur ebenfalls stark verzögert. Die Freundlich-Parameter k und m lagen bei 3 °C bis zu 60 % niedriger als bei 20 °C. Dieses Ergebnis bestätigt Beobachtungen von *Barthélemy* (1988), der für Chlortoluron bei 4 °C ebenfalls niedrigere Freundlich-Koeffizienten bestimmte als in Versuchen bei 15 °C.

Adsorptions- und Desorptionsisothermen mußten mit unterschiedlichen mathematischen Funktionen beschrieben werden. Dies läßt vermuten, daß es im Verlauf des Versuchs nicht zu einer Gleichgewichtseinstellung gekommen ist. Die Gleichgewichtseinstellung verzögerte sich um so mehr, je geringer die Energiezufuhr durch die Umgebungstemperatur und je kleiner die Konzentrationsdifferenz zwischen Bodenfestphase und Bodenlösung war. Mit abnehmender Temperatur und abnehmender Chlortoluronkonzentration in der Ausgangslösung wurden auch die k -Werte kleiner. Kleinere k -Werte indizieren jedoch einen langsameren Transport zwischen Festphase und Lösung, wie *Van Genuchten & Wierenga* (1976) feststellten.

Überträgt man den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zufolge dieses Verhalten auf Feldbedingungen, bedeutet eine Erniedrigung der Desorptionsgeschwindigkeit bei geringen Temperaturen eine verstärkte Festlegung des applizierten Wirkstoffs im Winterhalbjahr, während er im Frühjahr schneller freigesetzt wird. Eine Herbstapplikation wird im Vergleich zu einer Frühjahrsapplikation den Herbizidtransport vermindern und bei systemisch

wirkenden Herbiziden wie Chlortoluron einen hohen Wirkungsgrad erzielen, da der Wirkstoff in einem Bereich sorbiert wird, in dem die Pflanze ihn aufnehmen kann. Auch geringere Wirkstoffkonzentrationen vermindern nach den vorliegenden Berechnungen den Transport und verlangsamen die Desorption. Mit einer kleinen Applikationsmenge wird der Verlust überschüssigen Wirkstoffs durch ein starkes Niederschlagsereignis kurz nach der Applikation demnach verringert. Zusätzlich kann durch langsame Freigabe eine größere Langzeitwirkung erzielt werden, wenn gewährleistet ist, daß dabei die Wirkschwelle überschritten wird.

Für eine mathematische Anwendung der Isothermenparameter ist die Berücksichtigung der Temperatur von großer Bedeutung. In der Regel wird bei der Ermittlung von Simulationsparametern für konkrete Anwendungen im Freiland keine Rücksicht auf die Bodentemperatur am Standort genommen (z.B. *Bunte et al. 1992; Gottesbüren et al., 1992; Gaston & Locke, 1995, Wagner et al. 1995*). Um korrekte Ausgangsdaten für eine Parameterschätzung zu erhalten, ist es den vorliegenden Ergebnissen zufolge jedoch wichtig, Isothermen bei der Temperatur durchzuführen, die der zu simulierenden Situation im Freiland entspricht. Andernfalls kommt es zu Fehleinschätzungen der Transportgeschwindigkeit (s. Kapitel 5).

Einzelisothermen

In vielen Studien wird als vereinfachte Annahme ein lineares Gleichgewichtssorptionsverhalten vorausgesetzt und zur Modellierung der Sorption der Verteilungskoeffizient k_D statt des Freundlich-Koeffizienten k_{ad} herangezogen (z.B. *Litz & Blume, 1985; Walker 1989a; Bunte, 1992; Cambardella et al., 1994; Jaynes et al, 1995*). Das Sorptionsgleichgewicht kann mit einer linearen Beziehung jedoch nicht korrekt beschrieben werden, wenn das Ergebnis von der Adsorptionskonzentration abhängig ist. Wird in einer Verlagerungssimulation der Sorptionsparameter k_D für die Adsorptionsphase als zu groß angenommen, ist eine Unterschätzung der Mobilität des organischen Stoffs die Folge. *Walker (1987)* stellte fest, daß ein zeitlich variierender k_D -Wert zur Beschreibung der Sorption mittels eines Modells besser geeignet ist als ein über den Simulationsverlauf konstanter Wert. *Elabd et al. (1986)* sind dagegen der Ansicht, daß der Transport unter natürlichen Bedingungen zu komplex ist, als daß er überhaupt mit einem einfachen Parameter wie dem Verteilungskoeffizienten k_D beschrieben werden könnte.

Wie die Ergebnisse der Einzelisothermenuntersuchung zeigen, steigen die Werte der Verteilungskoeffizienten k_D mit abnehmender Ausgangskonzentration des Chlortoluron. Für einzelne Rasterpunkte nimmt der approximierte k_D -Wert doppelt so große Werte an wie der Freundlich-Parameter k_{ad} . Eine vereinfachende Annahme bezüglich des Sorptionsvorgangs kann somit nicht ohne Verluste der Genauigkeit getroffen werden.

Räumliche Variabilität des Adsorptionskoeffizienten

Die Werte für den Freundlich-Parameter k_{ad} sind einer großen Streubreite unterworfen, wie an den Variationskoeffizienten der Isothermenuntersuchungen zu erkennen ist. Für beide Feldregionen gemeinsam beträgt er 21 %. Studien über die räumliche Verteilung dieses Parameters im Feldmaßstab wurden von *Jaynes et al. (1995)* auf einer Fläche von 250 x 250 m durchgeführt. Ihre Untersuchungen des Adsorptionskoeffizienten ergaben bei 117 Proben einen Variationskoeffizienten von 38 %. Zu etwas höheren Werten gelangten *Cambardella et al. (1994)*. Auf der gleichen Flächengröße ermittelten sie 241 k_{ad} -Werte und erhielt einen Variationskoeffizienten von 46 %. Auch *Elabd et al. (1986)* berichteten von Variationskoeffizienten im Bereich von 31 bzw. 38 %, jedoch an 36 Proben auf einer Fläche von 0,64 Hektar. Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Variationskoeffizient liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur angegebenen. Da er aber auf einer vergleichsweise geringen Stichprobenzahl von 8 Proben beruht, ist er weniger gut abgesichert.

4.2.4.2 Diskussion des Verlagerungsversuchs

Applikation

Nach der Applikation des Chlortoluron auf dem Versuchsfeld wurden starke räumlich verteilte Schwankungen in der flächenbezogenen Gesamtkonzentration festgestellt. Ähnliche Beobachtungen sind in der Literatur dokumentiert. *Fryer & Kirkland (1970)* erzielten nach einer Nachauflaufapplikation von MCPA auf Gerste im 5-Blattstadium Wiederfindungsraten zwischen 42 und 72 % in Proben aus 0-15 cm Tiefe. In der Arbeit von *Hurle et al. (1982)* betrug die Wiederfindungsrate einer im Nachauflauf applizierten Chlortoluronmenge von 2 kg ha⁻¹ in der Bodenschicht von 0-5 cm 75 %.

In der vorliegenden Arbeit ist der hohe Variationskoeffizient von 60 % neben witterungsbedingten Einflüssen, wie Abdrift durch starken Wind, vermutlich dadurch verursacht, daß die Wintergerste bereits einen hohen Deckungsgrad erreicht hatte, so daß die applizierte Menge nicht an jedem Punkt der untersuchten Fläche unmittelbar auf die Bodenoberfläche gelangen konnte. Nach 60 mm Niederschlag stieg die flächenbezogene Konzentration an, obwohl eine Abnahme durch einsetzende Abbauprozesse und Verlagerung erwartet wurde. Im weiteren Verlauf des Versuchs nahm die flächenbezogene Bodenkonzentration des Chlortoluron wie erwartet kontinuierlich ab.

Dieser Konzentrationsverlauf läßt den Schluß zu, daß ein Teil der applizierten Formulierung auf der Blattoberfläche haften blieb und mit den folgenden Niederschlägen in den Boden eingewaschen wurde. Daher wurde als Ausgangskonzentration für die Verlagerungssimulation die Menge Chlortoluron gewählt, die nach 60 mm Niederschlag nachgewiesen werden konnte. Sie entspricht der höchsten Wiederfindungsrate und unterscheidet sich nicht signifikant von der berechneten Applikationsmenge.

Abbau

Über das Abbauverhalten von Chlortoluron liegen zahlreiche Untersuchungen vor. In der Mehrzahl wurden sie unter Laborbedingungen durchgeführt (z.B. *Bouchard et al.*, 1982; *Litz & Blume*, 1985; *Walker et al.*, 1989a; *Walker et al.*, 1989b; *Heiermann et al.*, 1995; *Mallawatantri et al.*, 1996). Die Übertragbarkeit dieser Erkenntnisse auf Freilandbedingungen ist schwierig, weil im Feld sich ständig ändernde biologische und klimatische Faktoren beteiligt sind (*Pestemer*, 1988). Im folgenden wird daher nur auf Studien Bezug genommen, die im Freiland durchgeführt wurden, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit denen der vorliegenden Arbeit zu ermöglichen.

Die erste Studie über Chlortoluron wurde von *Guth et al.* (1970) veröffentlicht, in der für den Abbau in vier Böden eine Reaktionskinetik 1. Ordnung ermittelt wurde. Die berechnete Halbwertszeit nach einer Frühjahrsapplikation betrug 30 Tage auf unbewachsenen Freilandparzellen.

Unter Bewuchs wird das Abbauverhalten geringfügig gesteigert, wie aus den Ergebnissen von *Pestemer & Malkomes* (1981) zu ersehen ist. Im Vergleich zu Parzellen mit Schwarbrache verringerte sich die Halbwertszeit unter Wintergerste von 46 auf 40 Tage nach einer

Applikation im Herbst und stieg nach dem Erfrieren der Pflanzen wieder leicht an. Unter Winterweizen stellten *Hurle et al. (1982)* bei einer Reaktion 1. Ordnung nach Frühjahrsapplikation eine Halbwertszeit von 49 bzw. 34 Tagen fest. Sie fiel damit um 50 % geringer aus als in Laborversuchen der gleichen Arbeit ohne Bewuchs.

Die aus dem Freilandversuch der vorliegenden Arbeit berechnete Halbwertszeit von 134 Tagen ist um das Drei- bis Vierfache größer als die in der Literatur dokumentierten Werte. Dieses Ergebnis wird zurückgeführt auf die im Herbst erfolgte Applikation und die durch einen strengen Winter bedingte geringe mittlere Durchschnittstemperatur des Freilandversuchs von 3 °C. Da der Hauptanteil des Chlortoluron biologisch abgebaut wird (*Smith & Briggs, 1978; Gross et al, 1979*) und Mikroorganismen bei niedrigen Temperaturen wenig aktiv sind, konnte ein Abbau nur in den ersten vier Wochen und in den letzten Tagen des Versuchs eintreten, an denen die mittlere Bodentemperatur über 4 °C lag (s. Abb. 2). Bei dem weitaus überwiegenden Teil der Bodenmikroorganismen befindet sich das Temperaturoptimum jedoch zwischen 10 ° und 35 °C (*Scheffer & Schachtschabel, 1992*), so daß die geringe Abbaurate durch suboptimale Bedingungen für die Mikroflora während des gesamten Freilandversuchs zu erklären ist.

Verlagerungsverhalten von Chlortoluron

Phenylharnstoffherbizide werden im Verlagerungsverhalten als mittelmobil eingeschätzt (*Datensammlung zur Toxikologie der Herbizide, 1986; Scheffer & Schachtschabel, 1992*). In Parzellenversuchen stellten *Bunte et al. (1992)* für Chlortoluron in schluffigem Tonboden nach einer Vegetationsperiode eine noch nachweisbare Konzentration bis in eine Tiefe von 22 cm fest. *Dibbern (1992)* wies innerhalb einer Vegetationsperiode in einem lehmigen Sand für Chlortoluron noch in 30 cm eine Konzentration oberhalb der Nachweisgrenze nach. Ältere Untersuchungen bescheinigen ebenfalls niederschlagsabhängige Verlagerungen nach Frühjahrsapplikation in sandigem Lehm bis in eine Tiefe von 30 cm (*Börner, 1981; Hurle et al. 1982*). Diese Tiefenangaben beziehen sich jeweils auf die kleinste noch nachweisbare Konzentration von feldgemittelten Konzentrationsprofilen. Eine Gewichtung der Verlagerungstiefen wurde nicht vorgenommen.

Die vorliegende Arbeit verlangt eine differenziertere Betrachtung des Verlagerungsverhaltens. Innerhalb der Hauptniederschlagsperiode verblieben im Mittel 77 % des aufgebrachten Wirkstoffs im A_p-Horizont bei einer feldgemittelten gewichteten Verlagerungs-

tiefe von 6 cm. Diese scheinbar geringe Mobilität darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Einwaschungstiefe des Konzentrationsmaximums räumlich um den Faktor 5 variierte, so daß nach 353 mm Niederschlag die maximale Verlagerungstiefe mit 10 cm annähernd doppelt so hoch lag wie der Feldmittelwert. Läßt man die Gewichtung außer Acht, werden nach dieser Niederschlagsmenge räumlich variable Verlagerungstiefen bis zu 30 cm erreicht. Ein Massenanteil von etwa 1 % des applizierten Chlortoluron wurde zudem noch weit schneller verlagert. Die an sieben von 30 Rasterpunkten nachgewiesene Verlagerung bis in 30 cm Tiefe bereits nach 60 mm Niederschlag deutet auf präferentiellen Fluß hin (Flury, 1996). Die in der Schicht von 27-30 cm gemessenen Konzentrationen bewegten sich in drei der sieben Fälle nahe der Nachweisgrenze von 0,02 mg/kg und sind entsprechend vorsichtig zu bewerten. In vier Fällen lagen die Konzentrationen um das Fünf- bis Dreißigfache darüber, so daß hier Meßfehler sicher ausgeschlossen werden können.

Ein ausgeprägtes Beispiel für das räumlich unterschiedliche Verhalten beim Herbizidtransport bildet die Ausbildung eines zweiten Verlagerungspeaks am Rasterpunkt 60/100. An diesem Punkt im Feld befindet sich in einer Tiefe von 40-70 cm eine Tonlinse. Auch im A_p -Horizont sind die Tongehalte gegenüber den benachbarten Rasterpunkten erhöht. Durch Abfluß auf der Linsenoberfläche oder vertikalen Transport durch stabile Makroporen in der Linse kann ein partiell beschleunigter Lösungstransport stattfinden, der zur Ausbildung eines zweiten Peaks im Profil führt. Eine endgültige Klärung dieses Verhaltens, wie es bei Butters *et al.* (1989) für feldgemittelte Daten beschrieben ist, kann hier jedoch nicht gegeben werden.

Zusammenhang zwischen Sorptionsparametern, Bodenkenngrößen und Verlagerungstiefe

In zahlreichen Studien ist das Sorptionsverhalten von Pestiziden im Zusammenhang mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff untersucht worden. Dabei wurden sowohl Verteilungskoeffizienten (k_D) als auch die Freundlich-Koeffizienten k_{ad} betrachtet.

So stellte Hance (1965) in einer der ersten Arbeiten über das Sorptionsverhalten von Phenylharnstoffen eine ansteigende Tendenz der k_{ad} -Werte von Diuron mit steigendem C_{org} -Gehalt fest, konnte aber keine signifikante Abhängigkeit finden. Daß das Sorptionsverhalten nicht streng mit dem C_{org} -Gehalt korreliert ist, konstatierten auch Ukrainczyk & Ajwa (1996). In ihrer grundlegenden Studie zum Sorptionsverhalten von Primisulfuron an verschiedenen Mineralien und Böden waren die Verteilungskoeffizienten k_D nicht

Tab. 12: Merkmalskombinationen der linearen Regressionen, ihre Korrelationskoeffizienten und deren Signifikanz bezüglich der Verschiedenheit von Null für alle gemessenen Parameter des Feldversuchs und der Isothermenmessungen.

Merkmal X	Merkmal Y	Korrelations- koeffizient r	Signifikanz ($\alpha = 0.01$)
C_{org}	k_D	0,2915	nicht signifikant
C_{org}	k_{ad}	0,4464	nicht signifikant
C_{org}	Verlagerungstiefe P1	0,1470	nicht signifikant
C_{org}	Verlagerungstiefe P2	0,2249	nicht signifikant
C_{org}	Verlagerungstiefe P3	0,5366	signifikant
Sand	Verlagerungstiefe P1	0,0095	nicht signifikant
Sand	Verlagerungstiefe P2	0,2347	nicht signifikant
Sand	Verlagerungstiefe P3	0,2672	nicht signifikant
Schluff	Verlagerungstiefe P1	0,0718	nicht signifikant
Schluff	Verlagerungstiefe P2	0,3516	nicht signifikant
Schluff	Verlagerungstiefe P3	0,2969	nicht signifikant
Ton	Verlagerungstiefe P1	0,2175	nicht signifikant
Ton	Verlagerungstiefe P2	0,1418	nicht signifikant
Ton	Verlagerungstiefe P3	0,1296	nicht signifikant
k_{ad}	Verlagerungstiefe P1	0,1657	nicht signifikant
k_{ad}	Verlagerungstiefe P2	0,2606	nicht signifikant
k_{ad}	Verlagerungstiefe P3	0,3861	nicht signifikant

mit dem C_{org} -Gehalt korreliert, sondern zeigten einen Zusammenhang mit dem Tongehalt und dem von extrahierbarem Eisen und Aluminium. Zu hohen Korrelationen, jedoch einem ähnlichen Ergebnis bezüglich des Korngrößeneinflusses gelangten *Bunte et al. (1992)*. Zwischen dem Verteilungskoeffizienten von Simazin und den C_{org} -Gehalten stellten sie in einem 9,5 ha großen Sandschlag eine sehr gute Korrelation von 0,91 fest. In einem parallelen Versuch mit der gleichen Flächengröße, jedoch in lößbürtigem Substrat, ermittelten sie einen schwächeren Zusammenhang ($r = 0,58$), den sie auf den höheren Tongehalt zurückführten. Eine Korrelation gleicher Größenordnung konstatierten *Jaynes et al. (1995)*. Auf einem Lehm Boden (32 ha) erreichte der von ihnen ermittelte Korrelationskoeffizient zwischen den k_{ad} -Werten von Atrazin und dem C_{org} -Gehalt einen Wert von 0,69. Einen direkten Zusammenhang zwischen der Verteilung der Konzentrationen und der der C_{org} -Gehalte stellten *Essington et al. (1995)* in ihrer Studie über das Verhalten von Fluometuron fest. In einem schluffigen Lehm Boden korrelierten auf einem ca. 100 m² großen Parzelle die Fluometuronkonzentrationen mit dem gemessenen C_{org} -Gehalt über die Profiltiefe, die horizontale Variabilität fand hingegen keine Berücksichtigung.

Da in der vorliegenden Arbeit lineare Regressionen für diverse Merkmalskombinationen durchgeführt wurden, sind sie in Tabelle 12 nochmals im Überblick zusammengestellt. Von allen untersuchten Parametern war allein die Korrelation des Gehaltes an organischem Kohlenstoff mit der Verlagerungstiefe nach 353 mm Niederschlag signifikant ($\alpha = 0,01$). Für alle anderen Merkmalskombinationen konnten auch bei geringeren Wahrscheinlichkeiten keine Abhängigkeiten festgestellt werden.

Die geringe Korrelation des C_{org} -Gehalts mit den Sorptionsparametern k_D und k_{ad} der Einzelisothermen ist möglicherweise auf den geringen Stichprobenumfang der Untersuchung zurückzuführen. Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Verlagerungstiefen vom Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde dagegen ein annähernd viermal so großer Stichprobenumfang gewählt. Zudem geben diese Ergebnisse direkt die Situation im Feld wieder und sind daher besser geeignet, Schlüsse über das Sorptionsverhalten zu ziehen, als Parameter, die im Labor ermittelt wurden und denen dadurch ein zusätzlicher Unsicherheitsfaktor anhaftet. Wenn die Korrelation zwischen Verlagerungstiefen und C_{org} -Gehalt wie im vorliegenden Fall nicht hoch ausfällt ($r = 0,537$), kann gerade dieser Zwischenschritt über eine Signifikanz entscheiden.

5.0 Simulation

5.1 Modellansätze

5.1.1 Beschreibung der Sorption mit dem Freundlich-Ansatz

Bereits in Kapitel 2 wurde die Freundlich-Sorptionsisotherme eingeführt als ein Ansatz, mit dem nichtlineare Sorption im Gleichgewicht beschrieben werden kann:

$$S = k C^m \quad (5)$$

Ein ideales System, das sich im Gleichgewicht befindet, wird für den Verteilungsparameter k identische Werte liefern, unabhängig davon, ob das Gleichgewicht aus der Richtung der Adsorption oder der Desorption erreicht wird (*Pignatello, 1991*). Häufig werden zur Ermittlung der Freundlich-Koeffizienten k und m daher unter Annahme der Gleichgewichtssituation nur Adsorptionsisothermen bestimmt (z.B. *Hance, 1965; van Blandel & Moreale, 1977; Chassin, 1981; Cotterill, 1988; Walker et al., 1989a, b; Bunte 1991a, b; Dibbern, 1992; Cambardella et al. 1994*). *Barthélemy (1981)* zeigte jedoch in Laborexperimenten mit Chlortoluron, daß die Desorptionsisotherme nicht notwendigerweise mit der Adsorptionsisotherme zusammenfallen muß. Diese Beobachtung wurde von *Klimsa & Brümmer (1995)* bestätigt und in Untersuchungen an anderen Pestiziden wie Isoproturon (*Blair et al., 1988*), Atrazin (*Ma et al., 1993*), Alachlor (*Xue & Selim, 1995*) und Simazin (*Poletika et al., 1995*) gefestigt. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde diese als Hysterese bezeichnete Erscheinung festgestellt (Kapitel 4). Daher soll der Gleichgewichtsansatz nach Freundlich unter Vernachlässigung der Sorptionshysterese nur angewendet werden, um als Vergleich zum herkömmlichen Ansatz vieler Arbeiten zu dienen und den Einfluß der Gleichgewichtsannahme auf den Simulationsverlauf zu testen (Kapitel 5.3).

5.1.2 Beschreibung der Sorption und Verlagerung mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell

In den letzten Jahren setzte sich die Ansicht durch, daß Hysterese oft als experimentelles Artefakt aufgrund einer langsamen Sorptionskinetik zu erklären ist (*Boesten & van der Pas, 1988; Pignatello, 1989; Miller & Pedit, 1992; Klimsa & Brümmer, 1995; Streck et al. 1995, Altfelder et al., 1997*). *Ball & Roberts (1991)* stellten fest, daß für die Einstellung des

Gleichgewichts bei hydrophoben Stoffen wie Tetrachlorethen Zeiten von 10-100 Tagen zu veranschlagen sind. In vielen Laborexperimenten wird demnach das Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Bodenlösung nicht erreicht, da Adsorptionsvorgänge wie auch Extraktionen zur Desorption in der Regel in Zeiträumen von 1 bis 48 Stunden bearbeitet werden (z.B. *van Blandel et al.*, 1977; *Cotterill*, 1980a, 1988; *Walker*, 1987; *Walker et al.* 1989a; *Bunte et al.*, 1991b; *Poletika et al.* 1995). Die nach 24-48 Stunden berechnete Verteilung zwischen gelöster und sorbierter Phase unterschätzt dann die Sorption, so daß eine Überschätzung der Mobilität der Chemikalie im Boden die Folge ist, wie Ergebnisse von *Walker* (1987) zeigen.

Für die Modellierung der Sorption wurde daher ein Modell verwendet, das die Sorptionskinetik berücksichtigt. Derartige Modelle, wie sie von *Wu & Gschwend* (1986), *Brusseau et al.* (1989), *Ma & Selim* (1994), *Xue & Selim* (1995) und *Streck et al.* (1995) entwickelt und angewendet wurden, sollten für die Transportmodellierung dann verwendet werden, wenn die Sorptionsrate langsam ist im Vergleich zur Geschwindigkeit, mit der die Chemikalie sich durch den Boden bewegt (*van Genuchten & Wierenga*, 1976). Bei einem solchen Ansatz ist nicht entscheidend, ob sich das System im Gleichgewicht befindet, da jeder Moment der Verteilungssituation beschrieben werden kann.

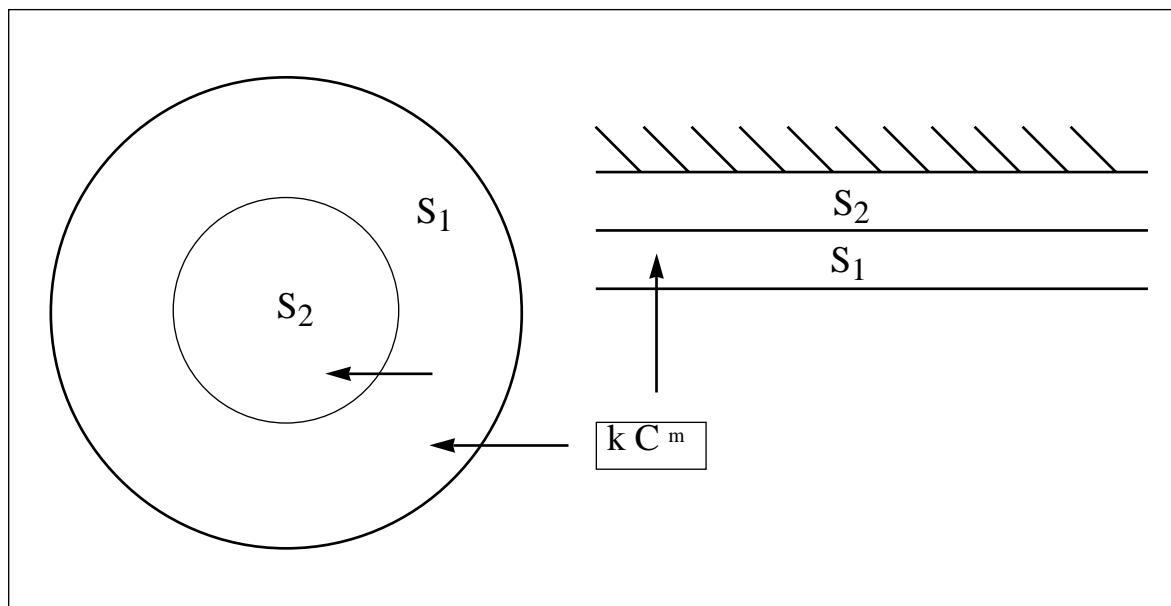


Abb. 21: Schematische Darstellung unterschiedlicher Partikelgeometrien organischer Substanz im Boden unter Berücksichtigung innerer und äußerer Sorptionsplätze nach *Streck et al.* (1995); verändert.

Das Zweistufige Sorptionsmodell nach *Streck et al. (1995)*, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde (Abb. 21), geht von der Annahme aus, daß die Sorption organischer Chemikalien in der Bodenmatrix durch langsame Diffusion in dieselbe verzögert wird (*Brusseau & Rao, 1989*). Das Gleichgewicht wird in zwei Schritten erreicht: Einer schnellen Anfangsaufnahme innerhalb von Minuten bis Stunden folgt eine langsame Annäherung des Gleichgewichts, die sich über Wochen erstrecken kann.

Im vorliegenden Fall wurde für den Sorptionsvorgang angenommen, daß in dem Teil der Festphase, der direkt mit der Bodenlösung in Verbindung steht (Region 1), der betrachtete Stoff Chlortoluron sich stets im Gleichgewicht befindet. Der Transport ins Innere der Festphase (Region 2) wird als Massentransfer in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz beschrieben (2S1R-Modell nach *Streck, 1995*):

$$(1 - f) \frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha (S_1 - S_2) \quad (16)$$

mit S_1 – Konzentration des sorbierten Stoffs in Region 1 [mg kg⁻¹ Boden]
 S_2 – Konzentration des sorbierten Stoffs in Region 2 [mg kg⁻¹ Boden]
 f – Anteil der Sorptionsplätze in Region 1
 α – Massentransfer-Koeffizient zwischen Region 1 und Region 2 [d⁻¹]

Mit diesem Ansatz wurde die Adsorption/Desorption von Chlortoluron sowohl im Labor als auch im Feld modelliert. Soll das Sorptions/Desorptionsverhalten anhand von Laborisothermen-Daten berechnet werden, müssen weitere Annahmen getroffen werden.

Die gesamte Masse der Chemikalie pro Bodenvolumen ist gegeben durch

$$C_t = \theta C + \rho S \quad (17)$$

mit dem volumetrischen Wassergehalt θ [dm³ dm⁻³] und der Lagerungsdichte ρ [kg dm⁻³]. Die sorbierte Stoffmenge wird durch Summenbildung über beide Sorptionsregionen berechnet:

$$S = f S_1 + (1 - f) S_2 \quad (18)$$

Unter der Voraussetzung, daß aufgrund eines geringen Abbaus, wie er bei einem kurzzeitigen Batch-Versuch und in methanolischem Milieu zu erwarten ist, ein Massenverlust vernachlässigt werden kann, gilt die Annahme:

$$\frac{dC_t}{dt} = 0 \quad (19)$$

Werden die Gleichungen 16-19 kombiniert, ergibt sich für den Konzentrationsverlauf im Gefäß nach *Streck et al. (1995)* folgende nichtlineare gewöhnliche Differentialgleichung:

$$(\theta + \rho f k_m C^{m-1}) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\alpha}{(1-f)} [C_t - \theta C - \rho k C^m] \quad (20)$$

Um den Lösungstransport im Feld zu beschreiben, wird das Zweistufige Sorptionsmodell (Gl. 16) mit der Konvektions-Dispersionsgleichung gekoppelt, in die ein Term eingefügt wurde, der den Abbau mit einer Kinetik 1. Ordnung beschreibt. Bei homogenem Boden und konstantem Wassergehalt und Wasserfluß gilt dann:

$$(\theta + \rho f k_m C^{m-1}) \frac{\partial C}{\partial t} + \rho (1-f) \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \theta \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + J_w \frac{\partial C}{\partial z} - \mu C_t \quad (21)$$

- mit
- z – vertikale Koordinate [cm] (positiv abwärts)
 - D – Dispersionskoeffizient [cm² d⁻¹]
 - J_w – volumetrische Wasserflußdichte [cm d⁻¹]
 - μ – Abbau-Koeffizient [d⁻¹]
 - C_t – Gesamtkonzentration der Chemikalie (nach Gl. 17)

5.1.3 Beschreibung der horizontalen Variabilität durch Monte-Carlo Simulation

Im Feldmaßstab stellt die Charakterisierung der räumlichen Variabilität des Bodens das Hauptproblem dar (*Hance, 1987*). Der deterministische Ansatz der Konvektions-Dispersions-Gleichung fordert für eine analytische Lösung Randbedingungen, wie sie in gut kontrollierten Laborexperimenten angenommen werden können, z.B. homogenen Boden und lineare Sorption. Diese Randbedingungen repräsentieren jedoch selten Freilandbedingungen (*Addiscott & Wagenet, 1985*). Will man heterogenen Boden und nichtlineare Sorption beschreiben, eignet sich dafür ein numerisches Verfahren besser. Da das Sorptionsverhalten von Chlortoluron einem nichtlinearen Ansatz entspricht, erfordert es eine numerische Lösung.

Da es sich bei der eindimensionalen KDG um ein Punktmodell handelt, können als Parameter nur Feldmittelwerte, sogenannte „effektive Parameter“ eingesetzt werden, so daß die Auswirkung der Heterogenität im Feld nicht berücksichtigt werden kann. Um den Einfluß der räumlichen Variabilität auf eine Simulation darzustellen, wurde daher der stochastische Ansatz der Monte-Carlo Simulation gewählt. Unter der Annahme, daß der Boden sich wie ein Ensemble paralleler, räumlich voneinander unabhängiger Bodensäulen verhält, wird die Variabilität der Parameter α , f , k und m durch die Erzeugung von zufälligen Werten simuliert, wobei jedoch die statistische Verteilung der Eingangswerte erhalten bleibt. *Amoozegar-Fard et al. (1982)* wandten dieses Verfahren mit analytischer Lösung zur Berechnung von Ionenkonzentrationen als Folge der räumlichen Variabilität von Dispersionskoeffizient (D) und Porenwasserfließgeschwindigkeit (v) auf Daten von *Biggar und Nielsen (1976)* an und erhielten wesentliche Unterschiede zu einem rein deterministischen Ansatz. *Streck (1993)* verwendete eine numerische Lösung aufgrund nichtlinearen Sorptionsverhaltens für die Modellierung des Schwermetalltransports in einem Sandboden.

Tab. 13: Schema der Vorgehensweise bei den fünf Modellvarianten Freundlich-Modell, Kinetisches Transportmodell, Punkt-simulationen, Regional-Modell und Monte-Carlo Simulation.

ohne räumliche Variabilität					mit räumlicher Variabilität	
Modell	Freundlich-Ansatz	wahres Gleichgewicht	Kinetisches Transportmodell	Punkt-simulationen	Regional-Modell	Monte-Carlo Simulation
Isothermen	Feldmischprobe			8 Profilmischproben		
Sorptionsparameter k und m	Lineare Regression der Adsorptionsisotherme		Anpassung des Zweistufigen Sorptionsmodells an Sorptions/Desorptions-Isothermen			
Sorptionsparameter α, f	Festwerte: $\alpha = 0$ $f = 0.9999$		Festwerte: $\alpha = 0$ $f = 0.9999$		Anpassung des Zweistufigen Sorptionsmodells an Sorptions/Desorptions-Isothermen	
Verlagerungssimulation	1	1	1	1	je 1	8 Kurven simuliert, gemittelt
Versuchstemperatur	20 °C	3 °C	20 °C	3 °C	3 °C	3 °C

5.2 Simulationen

Auf der Grundlage des in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Transportmodells wurden verschiedene Ansätze zur Modellierung des Chlortolurontransports im Feld durchgeführt. Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die Vorgehensweise bei den sechs Simulationsvarianten. Die Varianten „Freundlich-Ansatz“, „wahres Gleichgewicht“, „Kinetisches Transportmodell“ und „Punktsimulationen“ simulieren den Transport, ohne die räumliche Variabilität der Parameter einzubeziehen. Im Freundlich-Ansatz wird dabei bezüglich der Sorption der Gleichgewichtszustand angenommen, wie er sich nach einem 24-stündigen Laborversuch darstellt. Der Ansatz des „wahren Gleichgewichts“ geht von der Verteilungssituation aus, die nach vollständiger Einstellung des Gleichgewichts herrscht, wie sie das Zweistufige Sorptionsmodell berechnet. Für das Kinetische Transportmodell wird von Parametern ausgegangen, die bei zwei verschiedenen Temperaturen unter Annahme kinetischer Sorption ermittelt wurden. Im Ansatz der Punktsimulationen wird der Transport für acht unabhängige Bodensäulen einzeln berechnet. Die Varianten „Regional-Modell“ und „Monte-Carlo Simulation“ gehen dagegen von einem Ensemble von Bodensäulen aus, die die räumliche Variabilität in unterschiedlichem Maß durch die Anzahl der Verlagerungssimulationen berücksichtigen.

5.3 Parametrisierung

Geeignete Parameterwerte zu erhalten, erweist sich oft als die schwierigste Aufgabe bei der Modellierung. Eine häufig angewandte Methode ist die Kurvenanpassung eines Modells an experimentelle Daten, wobei die Parameter durch eine Optimierungsfunktion bestimmt werden (*Brusseau et al., 1989*). Aus dem Laborisothermenexperiment standen Daten zur Verfügung, die durch Anpassung der verschiedenen Modelle unterschiedliche Parametersätze lieferten.

5.3.1 Parametrisierung der Sorptionssimulation

Bei allen verwendeten Ansätzen wurden zuerst die Isothermen doppelt logarithmisch aufgetragen und die Adsorptionspunkte untersucht. Mittels linearer Regression wurde an diese Punkte das logarithmierte Modell der Freundlich-Isotherme (Gl. 6) angepaßt. Man erhält

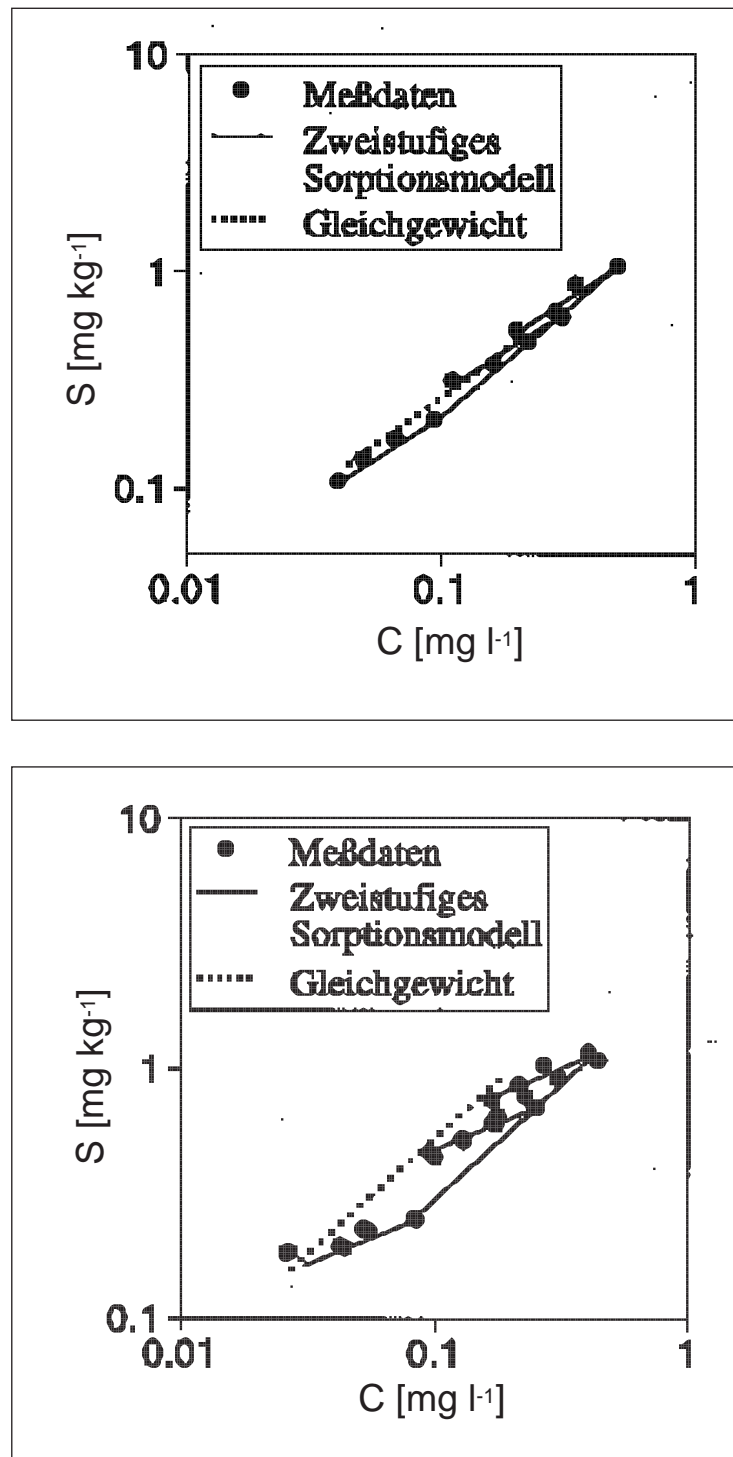


Abb. 22: Gemessene und angepaßte S/D-Isothermen der Feldmischprobe bei 20 °C (oben) und 3 °C (unten). Aufgetragen ist der sorbierte Gehalt S [mg kg⁻¹] gegen den Gehalt an Chlortoluron in der Lösung C [mg l⁻¹]. Im Gleichgewicht gilt: $S = k C^m$.

$\lg k$ als Achsenabschnitt und m als Steigung. Nach Entlogarithmierung von k wurden diese Parameter im Freundlich-Ansatz direkt ins Verlagerungsmodell übernommen. Bei den fünf anderen Modellvarianten, in denen das Zweistufige Sorptionsmodell angewandt wurde, dienten die Parameter aus der Isothermenanpassung als Startwerte für eine Optimierung nach Gleichung 20 unter Anwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus.

In Abbildung 22 sind die Isothermen der Feldmischproben bei den Untersuchungstemperaturen 3 °C und 20 °C dargestellt, die die Grundlage für den Freundlich-Ansatz, das „wahre Gleichgewicht“ und das Kinetische Transportmodell darstellen. Die gemessenen Daten werden durch die berechneten Kurven sehr gut beschrieben. Diese Beobachtung bestätigt die Untersuchungen von *Streck et al. (1995)* an Laborisothermen von Simazin, bei denen das Modell ebenfalls sehr gut das nichtlineare Sorptionsverhalten beschrieb.

Die als gestrichelte Linien eingezeichneten Isothermen zeigen die vom Modell vorhergesagte Verteilung im wahren Gleichgewicht. Die k -Werte für die Gleichgewichtssituation werden im Vergleich zu den Meßwerten der Isothermen um so mehr überschätzt, je größer der Einfluß der Sorptionskinetik auf die Verteilung zwischen Bodenmatrix und Bodenlösung ist. Im Laborversuch bei 3 °C ist das System, bedingt durch die langsamere Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen Temperaturen nach 24 Stunden, weiter vom vorhergesagten Gleichgewichtszustand entfernt als im Laborversuch bei 20 °C. Die vorhergesagte Gleichgewichtsisotherme bei 20 °C schneidet die Adsorptionsisotherme im oberen Konzentrationsbereich bei $\lg S = 0,51$.

Die Parameter für die Simulationen mit dem Freundlich-Ansatz und dem „wahren Gleichgewicht“ sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Die Ergebnisse der Parameteroptimierung für das Kinetische Transportmodell sind in Tabelle 15 dargestellt. Indikatoren für die Güte der Anpassung sind der t -Wert, der >2 sein sollte, und die Korrelationsmatrix. Je kleiner der t -Wert einer Anpassung und je höher der Korrelationskoeffizient mit anderen Parametern ist, desto unsicherer ist der Schätzwert (*Streck et al., 1995*). Für α ist der t -Wert bei beiden Anpassungen für das Kinetische Transportmodell relativ klein, während für m die t -Werte sehr hoch liegen. Die Korrelationskoeffizienten für α liegen zwar vor allem für die 3 °C-Isotherme relativ hoch., weisen aber im Vergleich zu Schätzungen in der Literatur (*Streck et al., 1995*) nicht auf eine außergewöhnlich hohe Korrelation und eine damit verbundene Überparametrisierung hin. Dennoch ist die Parameterschätzung von α als derjenige anzusehen, die mit der größten Unsicherheit behaftet ist.

Tabelle 14: Sorptionsparameter für den Freundlich-Ansatz bei 20 °C und 3 °C und für das „wahre Gleichgewicht“ bei 20 °C und 3 °C. Die Parameter k und m des Freundlich-Ansatzes sind aus der Adsorptionsisotherme berechnet, die des „wahren Gleichgewichts“ wurden mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell angepaßt.

Modell	Temperatur	Parameter			
		α	f	k	m
Freundlich-Ansatz	3 °C	0	0,9999	2,4249	0,9124
Freundlich-Ansatz	20 °C	0	0,9999	2,0740	0,9732
wahres Gleichgewicht	3 °C	0	0,9999	4,5258	0,9286
wahres Gleichgewicht	20 °C	0	0,9999	1,9373	0,8600

Tabelle 15: Ergebnisse der Parameteranpassung mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell für das Kinetische Transportmodell bei 20 °C und 3 °C.

	20 °C				3 °C			
Parameter	α	f	k	m	α	f	k	m
Startwert	0,1	0,5	2,074	0,973	0,1	0,5	2,535	0,932
Schätzung	0,068	0,830	2,134	0,912	0,101	0,465	4,521	0,929
t-Wert	0,52	12,43	6,52	20,22	1,42	5,07	3,30	20,22
Korrelationsmatrix	α	f	k	m	α	f	k	m
α	1,000				1,000			
f	-0,204	1,000			0,846	1,000		
k	-0,587	-0,546	1,000		-0,887	-0,952	1,000	
m	0,076	-0,672	-0,698	1,000	0,040	-0,303	0,391	1,000

5.3.2 Variabilität der Sorptionsparameter

Untersuchungen der letzten Jahre zum Stofftransport im Feld haben gezeigt, daß eine Verlagerung nicht unabhängig von der Heterogenität im Feldboden betrachtet werden sollte (*Butters et al., 1989*). Daher wurde mit dem Ansatz des Regional-Modells versucht, die räumliche Variabilität und damit die Heterogenität im Feld genauer zu erfassen. Das Sorptionsverhalten wurde an Bodenproben einzelner über das Feld verteilter Punkte untersucht (Kapitel 3.3.3.3) und die Parameter für jeden dieser Punkte bestimmt. Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der Parameterschätzung für die Punktsimulationen.

Der Mittelwert für α liegt mit einem Wert von 0,181 nahe an dem von *Streck et al. (1995)* mit dem gleichen Modell ermittelten α -Wert für Simazin von 0,145. Der Parameter f , der für Simazin zu 0,508 berechnet wurde und für lineares Sorptionsverhalten bei *Streck et al. (1995)* als $f = 0,5$ angenommen wird, liegt für Chlortoluron mit 0,534 in der gleichen Größenordnung. Der Parameter m , der bei linearer Sorption den Wert 1 annimmt, wurde für Chlortoluron im Mittel zu 0,912 bestimmt und zeigt wie der von *Streck et al. (1995)*

Tab. 16: Geschätzte Parameter der Punktsimulationen für die bei 3 °C untersuchten Einzelisothermen.

Koordinaten		3 °C			
X	Y	α	f	k	m
0	90	0,1467	0,4862	3,8753	0,9766
12	40	0,2196	0,5455	3,5430	0,9181
12	100	0,1450	0,5046	5,8654	0,9498
24	50	0,2179	0,5402	2,4243	0,8250
48	0	0,1482	0,5623	3,6708	0,8747
48	120	0,2199	0,5142	3,8354	0,9220
60	40	0,1819	0,5582	3,5408	0,8622
60	100	0,1670	0,5605	3,3289	0,9650
Mittelwert		0,1808	0,5340	3,7605	0,9117
Standardabweichung		0,0340	0,0288	0,9655	0,0534
Variationskoeffizient		19 %	5 %	26 %	6 %

bestimmte Wert $m = 0,868$ für Simazin ein deutlich nichtlineares Sorptionsverhalten an. Die Werte für den Parameter k differieren um eine Zehnerpotenz zwischen $k = 0,620$ für Simazin und $k = 3,761$ für Chlortoluron. Am k -Wert zeichnet sich vor allem die unterschiedliche chemische Struktur und daraus abzuleitende Eigenschaften wie z.B. die Wasserlöslichkeit ab, die analog für Simazin mit 5 mg l^{-1} ebenfalls eine Zehnerpotenz unter der von Chlortoluron (70 mg l^{-1}) liegt.

Vergleicht man die Schätzungen der Chlortoluron-Parameter untereinander, so geben die hohen Variationskoeffizienten für den Freundlichkoeffizienten k sowie die Sorptionsrate α die Heterogenität der Sorptionseigenschaften wieder. Während der größte Wert für α um den Faktor 1,5 höher liegt als der kleinste Parameterwert, beträgt der maximale Wert für k das Zweieinhalbfache des minimalen. Dagegen ist die Variabilität der Parameter f und m mit Variationskoeffizienten von 5 % bzw. 6 % gering.

5.3.3 Parameter der Verlagerungssimulation

Für die Modellierung der Verlagerung nach Gleichung 21 werden weitere Parameter benötigt. Sie wurden entweder direkt gemessen oder unabhängig aus gemessenen Daten bestimmt (Tab. 17). Der volumetrische Wassergehalt wurde als Feldmittelwert aus den 900 Proben des Verlagerungsexperiments zu 13,01 % bestimmt. Die Infiltrationsraten bis zur jeweiligen Probenahme berechnen sich aus den Niederschlagsmessungen und den Zeiträumen zwischen den Probenahmeterminen zu $q_{01} = 0,1818 \text{ cm d}^{-1}$, $q_{02} = 0,2536 \text{ cm d}^{-1}$ und $q_{03} = 0,2973 \text{ cm d}^{-1}$. Daten für die Dispersionslänge wurden aus einem Tracerexperiment übernommen, das zur selben Zeit im selben Raster durchgeführt wurde wie der Herbizid-Verlagerungsversuch (*Richter et al. 1996*). In den Simulationen ohne Berücksichtigung der räumlichen Variabilität, in denen das Feld als eine Bodensäule betrachtet wird, wurde der Feldmittelwert berechnet und optimiert ($\lambda = 2,5632$, *Kumke, 1998*). Für das Regional-Modell und die Monte-Carlo Simulation wurden 30 Schätzungen zu einem Wert gemittelt ($\lambda = 0,7420$). Als mittlere Lagerungsdichte des Bodens wurden $1,55 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen (s. Kap. 3.2). Der Abbau-Koeffizient μ wurde – ausgehend von der Flächenkonzentration des ersten Probenahmetermins – berechnet aus der Wiederfindung der Flächenkonzentrationen an den weiteren Probenahmeterminen (s. Kap. 4.2.2.1). Er beträgt daher für den Zeitraum zwischen Applikation und 60 mm Niederschlag $\mu_1 = 0 \text{ d}^{-1}$, für den weiteren Simulationsverlauf bis 130 mm $\mu_2 = 0,0126 \text{ d}^{-1}$ und für den letzten Abschnitt $\mu_3 = 0,0026 \text{ d}^{-1}$.

Tab. 17: Parameter für das Verlagerungsmodell.

Abkürzung	Einheit	Parameter	Quelle
θ	—	volum. Wassergehalt	Mittelwert der Messungen
$q_{0(t)}$	cm d^{-1}	Infiltrationsrate	Mittelwert der Messungen
λ	cm	Dispersionslänge	Tracer-Experiment
ρ	kg dm^{-3}	Lagerungsdichte	Datenbank
m_{app}	g m^{-2}	applizierte Masse	Wiederfindung 1. Probenahme
μ	d^{-1}	Abbau-Koeffizient	berechnet aus der Wiederfindung
α	d^{-1}	kinet. Parameter	SD-Isothermen
f	—	Anteil schneller Sorptionsplätze	SD-Isothermen
k	$\text{mg}^{1-m} \text{l}^m \text{kg}^{-1}$	Freundlich-Koeffizient	SD-Isothermen
m	—	Freundlich-Exponent	SD-Isothermen

5.3.4 Parameter der Monte-Carlo Simulation

Als Ausgangsdaten für die Monte-Carlo Simulation wurden die optimierten Parameter der acht Einzelisothermen gewählt (Tab. 15). Die Art der Verteilung der Werte für einen Parameter wurde nach Kolmogorov-Smirnov mit den Kriterien von *Lilliefors (1967)* getestet. Die Parameter f und m waren normal verteilt. α und k waren lognormal verteilt und wurden logtransformiert, so daß auch diese Variablen in einer normal verteilten Form vorlagen. Tabelle 18 zeigt die Korrelationsmatrix der multivariaten Verteilung. Unter Beibehaltung der Mittelwerte, Varianzen und der Korrelationsmatrix wurden tausend Werte gleicher Verteilung für jeden Parameter zufällig erzeugt (*Streck, 1993*).

Tab. 18: Korrelationsmatrix der Parameter k , m , α und f für die Monte-Carlo Simulation.

Korrelationsmatrix	lg α	f	lg k	m
lg α	1,000			
f	0,233	1,000		
lg k	0,5597	0,458	1,000	
m	0,456	-0,530	0,647	1,000

5.4 Simulationsergebnisse

5.4.1 Freundlich-Ansatz und „wahres Gleichgewicht“

Die unter Annahme des Gleichgewichtszustands berechneten Konzentrationsprofile sind in Abbildung 23 dargestellt. Es werden vier mögliche Lagen des Gleichgewichts berücksichtigt. Zum einen gibt der Freundlich-Ansatz die Verteilungssituation wieder, die sich nach einem 24-stündigen Adsorptionsversuch darstellt. Die durchgezogene Kurve wurde auf der Grundlage der bei 3 °C ermittelten Parameter berechnet, die gestrichelte Kurve bezieht sich auf den Parametersatz bei 20 °C. Zum anderen zeigen die Simulationen mit dem „wahren Gleichgewicht“ den Zustand, wie er sich für die mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell errechnete tatsächliche Gleichgewichtssituation darstellt. Die gepunktete Kurve zeigt das Ergebnis der Parameter bei 3 °C, die fette Kurve beschreibt die Verlagerung, wie sie für das „wahre Gleichgewicht“ bei 20 °C berechnet wurde. Das Balkendiagramm stellt gemessene Gesamtkonzentrationen im Feld nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag dar. Aufgetragen ist das arithmetische Mittel jeder Kompartimenttiefe aus 30 Rasterpunkten an drei Probenahmeterminen. Die verlagerte Gesamtmenge wird von allen Simulationen exakt wiedergegeben, das heißt, die Flächen unter den Kurven entsprechen der Summe der Balkenflächen.

Wie Abbildung 23 zeigt, werden die Unterschiede in den verschiedenen Simulationsverläufen mit zunehmender Versuchsdauer deutlicher. Nach 353 mm Niederschlag lassen sich alle Kurven gut differenzieren. Für beide Modellansätze gilt, daß die Verlagerungstiefe des Konzentrationsmaximums bei 3°C geringer ausfällt als bei 20 °C. Während sich im Freundlich-Ansatz die Temperatur relativ geringfügig auf die Simulation auswirkt und das Konzentrationsmaximum bei 3 °C nur ca. 1 cm höher liegt als bei 20 °C, wirkt sich im „wahren Gleichgewicht“ der Temperatureinfluß sehr stark auf die Simulation aus. Hier beschreiben die 3°C-Parameter mit einer Hauptverlagerungstiefe von ca. 5 cm die gemessene Verlagerung sehr gut, während die 20 °C-Parameter die Verlagerung bis in eine Tiefe von 12 cm berechnen. Die Tiefe des Konzentrationsmaximums wird trotz des korrekten Gleichgewichtszustands ebenso überschätzt wie mit dem Freundlich-Ansatz bei 3 °C und 20 °C.

Die Spreizung des Verlagerungspeaks wird in beiden Modellen bei 3 °C geringer berechnet als bei 20 °C. Der schmalste Simulationspeak wurde für das „wahre Gleichgewicht“ bei 3 °C simuliert. Dieser Ansatz berechnet für die maximale Verlagerungstiefe nur die Hälfte der gemessenen Strecke. Die Spreizung der Freundlich-Simulationskurve fällt bei 3°C nur geringfügig kleiner aus als für die beiden 20 °C-Simulationen, die sich nur durch die Form,

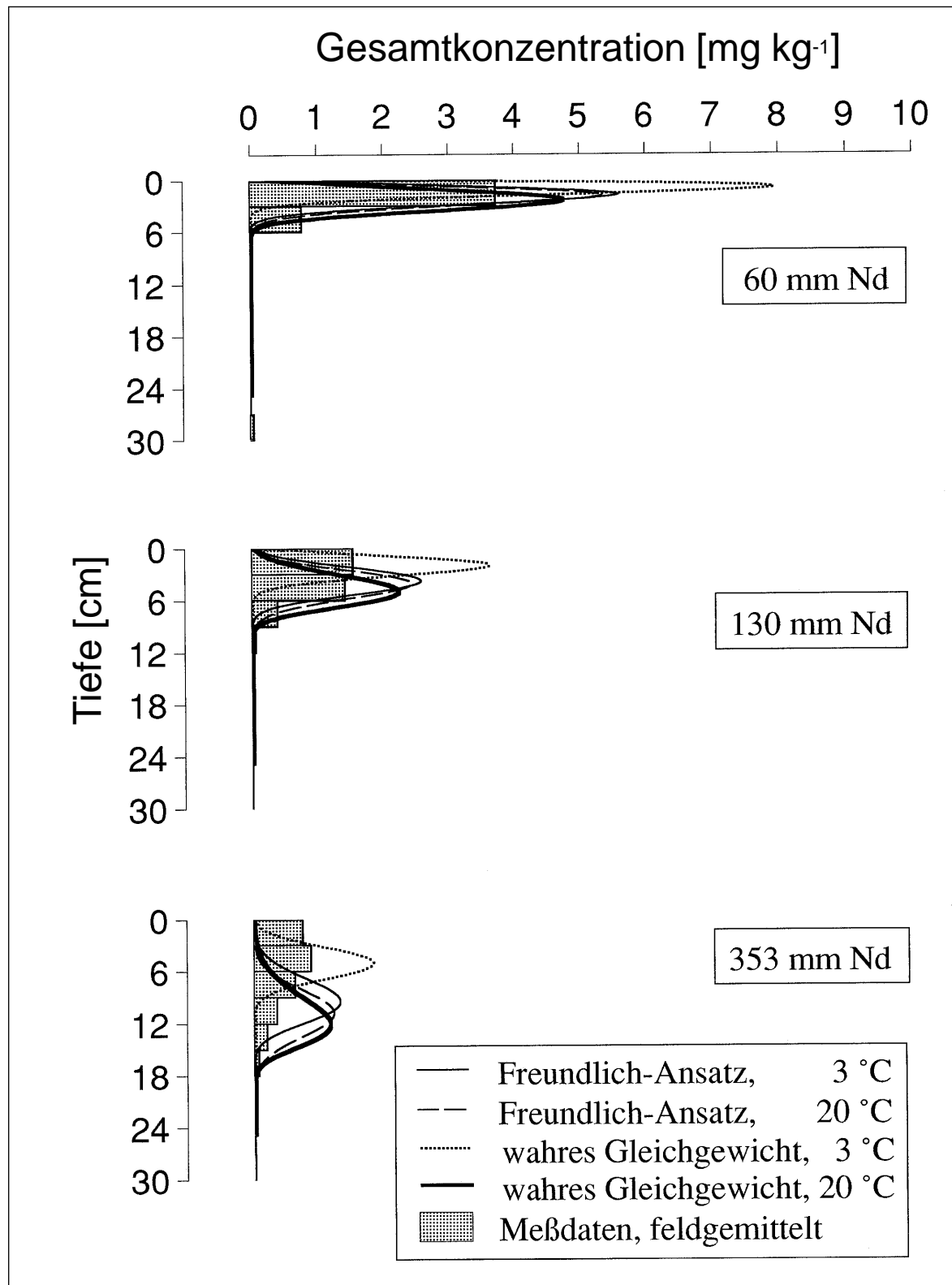


Abb. 23: Gemessene und modellierte Verlagerung von Chlortoluron im Feld nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag. Vergleich zwischen dem Freundlich-Ansatz, dem wahren Gleichgewicht bei 20 °C und 3 °C und den feldgemittelten Meßdaten (n = 30).

nicht aber durch die Lage der Simulationskurven differenzieren lassen. Sie erfassen am besten die tiefste gemessene Verlagerung.

Zusammenfassend stellt sich das „wahre Gleichgewicht“ bei 3 °C als die beste der vier Varianten dar, um die Lage des Konzentrationsmaximums zu beschreiben, unterschätzt aber die größte Verlagerungstiefe einer nachweisbaren Konzentration um die Hälfte. Die größte Transportstrecke sowie die Spreizung des Verlagerungspeaks wird dagegen sowohl vom Freundlich-Ansatz wie auch vom „wahren Gleichgewicht“ bei 20 °C gut erfaßt. Die Überlappung dieser beiden Simulationskurven ist aus dem Verlauf der Geraden in Abbildung 22 abzuleiten. Die für das wahre Gleichgewicht berechnete Gerade schneidet die Adsorptionsisotherme, so daß eine Überlappung der Simulationskurven zu erwarten war.

Die Temperatur, bei der die Parameter für die Simulationen ermittelt wurden, ist im Vergleich zur Annahme über die Lage des Gleichgewichts von gleichwertiger Bedeutung, wenn die Verlagerungstiefe des Konzentrationsmaximums berechnet werden soll. Simulationen mit Parametern aus 24-stündigen Experimenten überschätzen den Transport ebenso stark wie mit Parametern, die den wahren Gleichgewichtszustand beschreiben, jedoch nicht bei der den Feldbedingungen entsprechenden Temperatur ermittelt wurden.

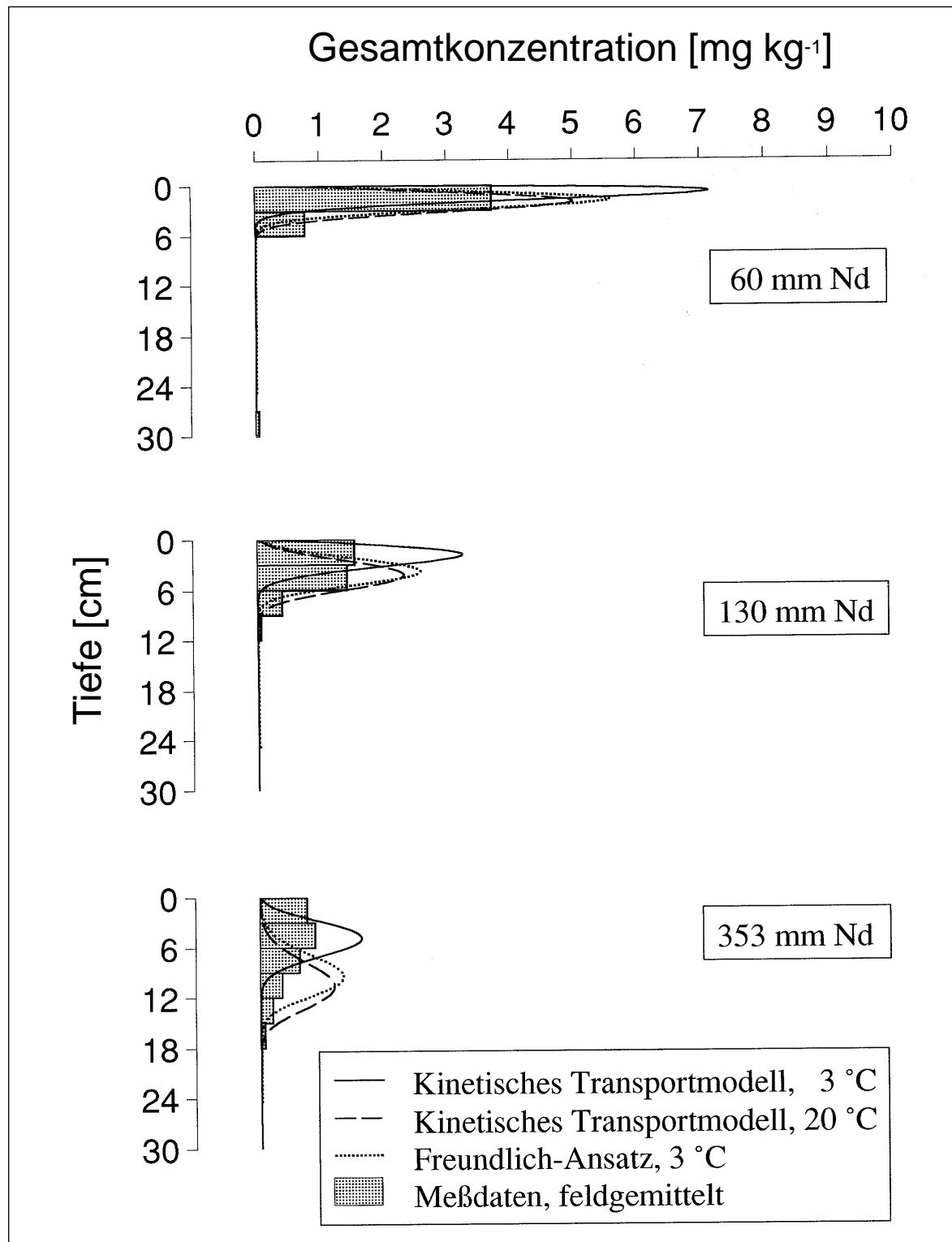


Abb. 24: Gemessene und modellierte Verlagerung von Chlortoluron im Feld nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag. Vergleich zwischen dem Freundlich-Ansatz, dem Kinetischen Transportmodell mit bei 20 °C und 3 °C ermittelten Parametern und den feldgemittelten Meßdaten (n = 30).

5.4.2 Kinetisches Transportmodell

Die Ergebnisse der Verlagerungssimulationen unter Berücksichtigung der Sorptionskinetik sind in Abbildung 24 dargestellt. Die durchgezogene Kurve beschreibt die Verlagerungssimulation mit dem Kinetischen Transportmodell bei 3 °C. Die gestrichelte Kurve zeigt ebenfalls ein Ergebnis des Kinetischen Transportmodells, jedoch auf der Grundlage von bei 20 °C ermittelten Parametern. Die gepunktete Kurve gibt zum Vergleich die Simulation mit dem Freundlich-Ansatz bei 3 °C wieder. Das Balkendiagramm stellt wiederum die gemittelten gemessenen Gesamtkonzentrationen im Feld dar.

Wie Abbildung 24 zeigt, lassen sich auch hier die Simulationen nach 60 mm Niederschlag kaum differenzieren. Das Kinetische Transportmodell bei 20 °C und der Freundlich-Ansatz bei 3 °C überschätzen bereits nach 130 mm Niederschlag die Tiefe des Konzentrationsmaximums leicht. Nach 353 mm Niederschlag wird das Maximum des Konzentrationspeaks nur noch von der Variante des Kinetischen Transportmodells bei 3 °C annähernd korrekt nachvollzogen. Der Freundlich-Ansatz überschätzt zu diesem Zeitpunkt den Transport weniger als das Kinetische Transportmodell bei 20 °C.

Der Vergleich dieser Simulationsergebnisse zeigt, daß sowohl der Sorptionskinetik als auch der Temperatur, bei der die Parameter gemessen wurden, eine wichtige Bedeutung zukommen. Der Einfluß der Sorptionskinetik läßt sich aus dem Vergleich der Simulationen bei gleicher Temperatur ablesen. Das Konzentrationsprofil des Freundlich-Ansatzes, das wie das Kinetische Transportmodell mit bei 3 °C ermittelten Parametern simuliert wurde, weist im Vergleich etwa eine Verdoppelung des Transportwegs bezüglich des Konzentrationsmaximums bzw. eine Halbierung der Transportzeit auf, in der eine vorgegebene Tiefe erreicht wird. Die Auswirkung der Temperatur ist an den beiden Simulationskurven des Kinetischen Transportmodells zu erkennen. Eine Temperaturerhöhung von 17 °C im Laborversuch bewirkt eine noch etwas stärkere Überschätzung der Verlagerung als die Vernachlässigung der Sorptionskinetik.

5.4.3 Punktsimulationen

Auf den folgenden Seiten sind für jedes der acht Profile, an denen Einzelisothermen gemessen wurden, die an den entsprechenden Rasterpunkten (Abb. 4) gemessenen Feldkonzentrationen zusammen mit den Simulationskurven dargestellt.

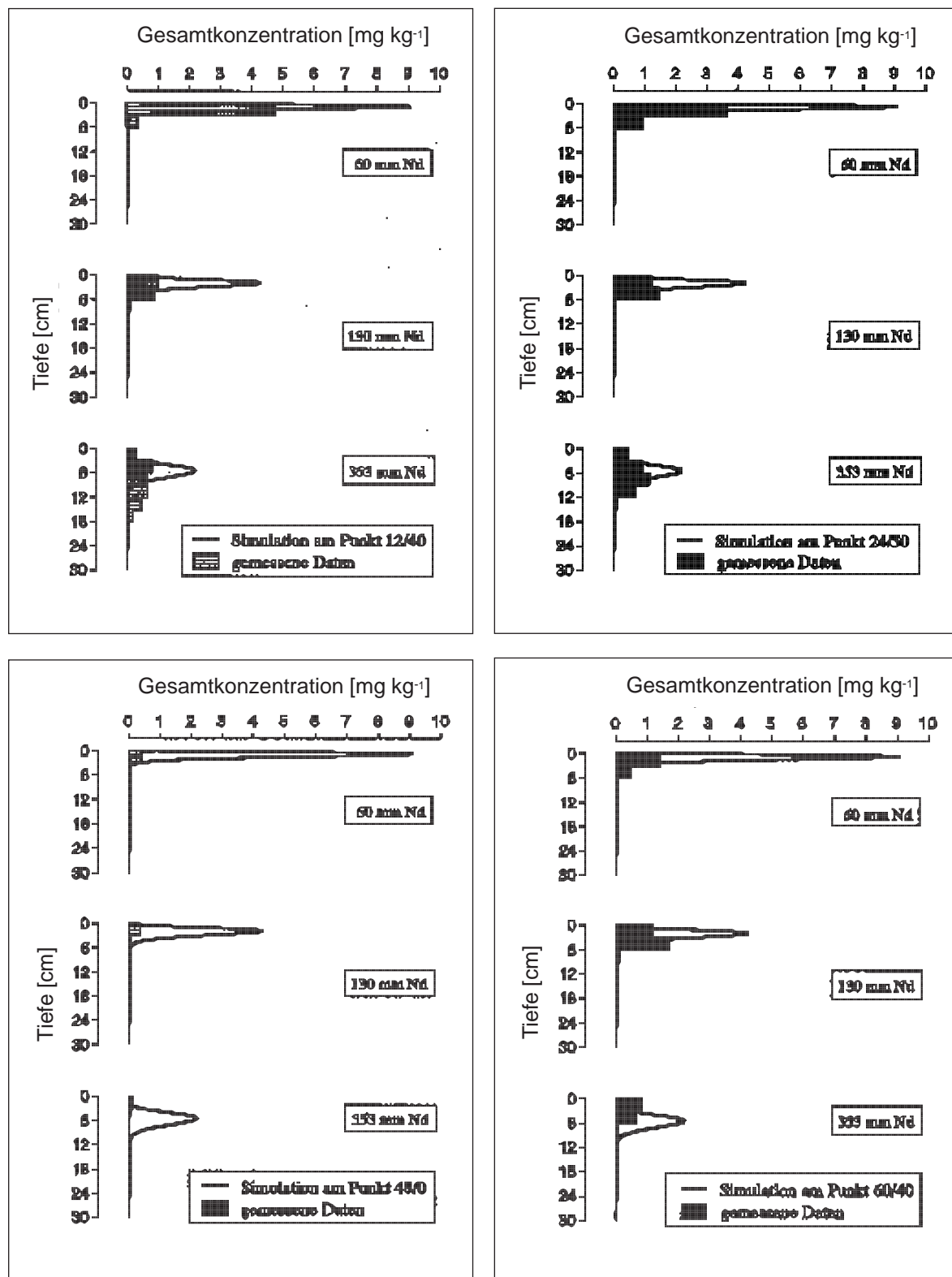


Abb. 25: Gemessene und simulierte Verlagerung in Feldregion 1 an den Rasterpunkten 12/40 (oben links), 24/50 (oben rechts), 48/0 (unten links) und 60/40 (unten rechts) nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag.

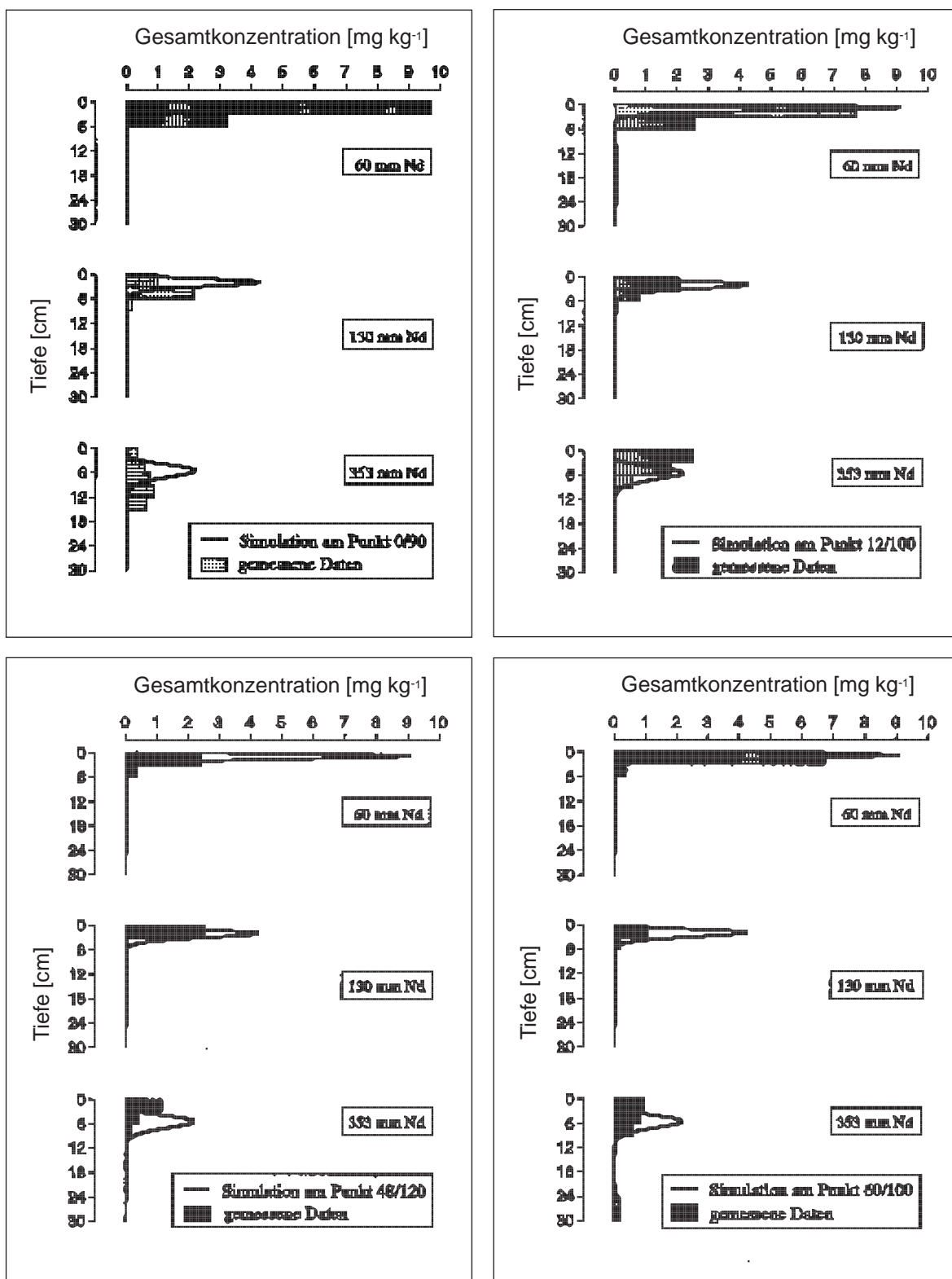


Abb. 26: Gemessene und simulierte Verlagerungen in Feldregion 2 an den Rasterpunkten 0/90 (oben links), 12/100 (oben rechts), 48/120 (unten links) und 60/100 (unten rechts) nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag.

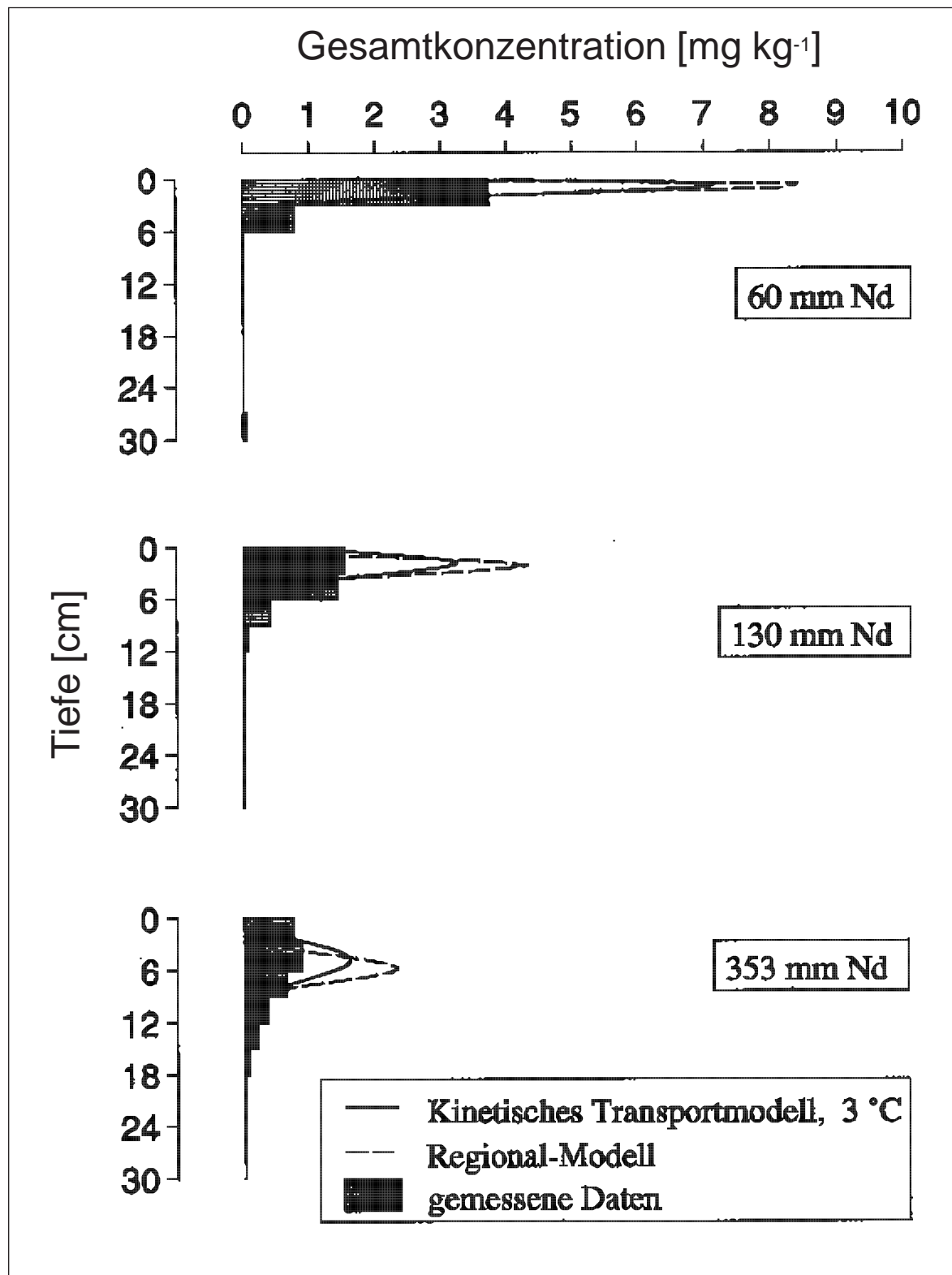


Abb. 27: Einfluß der räumlichen Variabilität auf das Simulationsergebnis am Beispiel des Kinetischen Modells bei 3 °C und des Regional-Modells im Vergleich zu den feld-gemittelten Meßdaten.

Zu jeder Verlagerungssimulation wurde der bei 3 °C ermittelte Parametersatz eingesetzt, der aus der Isotherme des jeweiligen Rasterpunktes gewonnen wurde (vgl. Tab. 15). Als Balkendiagramm aufgetragen wurden die Gesamtkonzentrationen der Kompartimente, die am jeweiligen Punkt gemessen wurden. Die drei Bodenentnahmestellen pro Rasterpunkt lagen maximal einen Meter neben den eingemessenen Koordinaten. Da für die Simulation der Verlagerung nach 130 und 353 mm Niederschlag Sorptionsparameter eingesetzt wurden, die an Boden der Probenahme nach 60 mm Niederschlag gemessen wurden, kommt es – bedingt durch den Abstand der Proben voneinander – zu weniger guten Übereinstimmungen zwischen Simulation und Meßwerten.

Wie die Abbildungen 25 und 26 zeigen, treten große Unterschiede sowohl bei der gemessenen Verlagerung als auch bei deren mathematischer Beschreibung auf. An Rasterpunkten, die sich in der vorderen Region des Feldes zwischen den Koordinaten $x \leq 60$ m und $y < 80$ m befinden (Abb. 25), tritt ein relativ schneller Transport mit starker Spreizung ein. Das Modell unterschätzt hier die Tiefe des Konzentrationsmaximums etwas. Vor allem kann aber die Spreizung des Peaks nicht genügend nachvollzogen werden. Die geringen gemessenen Konzentrationen des Punktes 48/0 sind auf Fehler bei der Applikation zurückzuführen, da es sich um einen Punkt am Rand des Rasters handelt.

An den Rasterpunkten im Bereich der Koordinaten $x > 60$ m oder $y > 80$ m (Abb. 26) wird das Herbizid weniger weit verlagert. Hier überschätzt das Modell die Tiefe des Konzentrationsmaximums, wobei die maximale Tiefe, bis zu der Chlortoluron nachgewiesen wurde, jedoch gut erfaßt wird. Ein zweiter Peak, wie er am Punkt 60/100 auftritt, kann mit dem hier verwendeten Modell nicht nachgebildet werden.

5.4.4 Regional-Modell

Die räumliche Variabilität der Verlagerung und der Simulationsverläufe, wie sie die Ergebnisse der Punktsimulationen zeigen, wirft die Frage auf, inwiefern sich Differenzen ergeben zwischen einer Simulation, der Sorptionsparameter von Bodenproben einzelner Rasterpunkte zugrunde liegen, und der Simulation mit Parametern, die aus einer ein ganzes Feld repräsentierenden Mischprobe ermittelt wurden. Demgemäß wurden in Abbildung 27 die Ergebnisse des Regional-Modells zusammen mit denen des Kinetischen Transportmodells bei 3 °C aufgetragen. Wie in Abbildung 23 zeigt das Balkendiagramm die Mittelwerte der an 30 Rasterpunkten gemessenen Gesamtkonzentrationen.

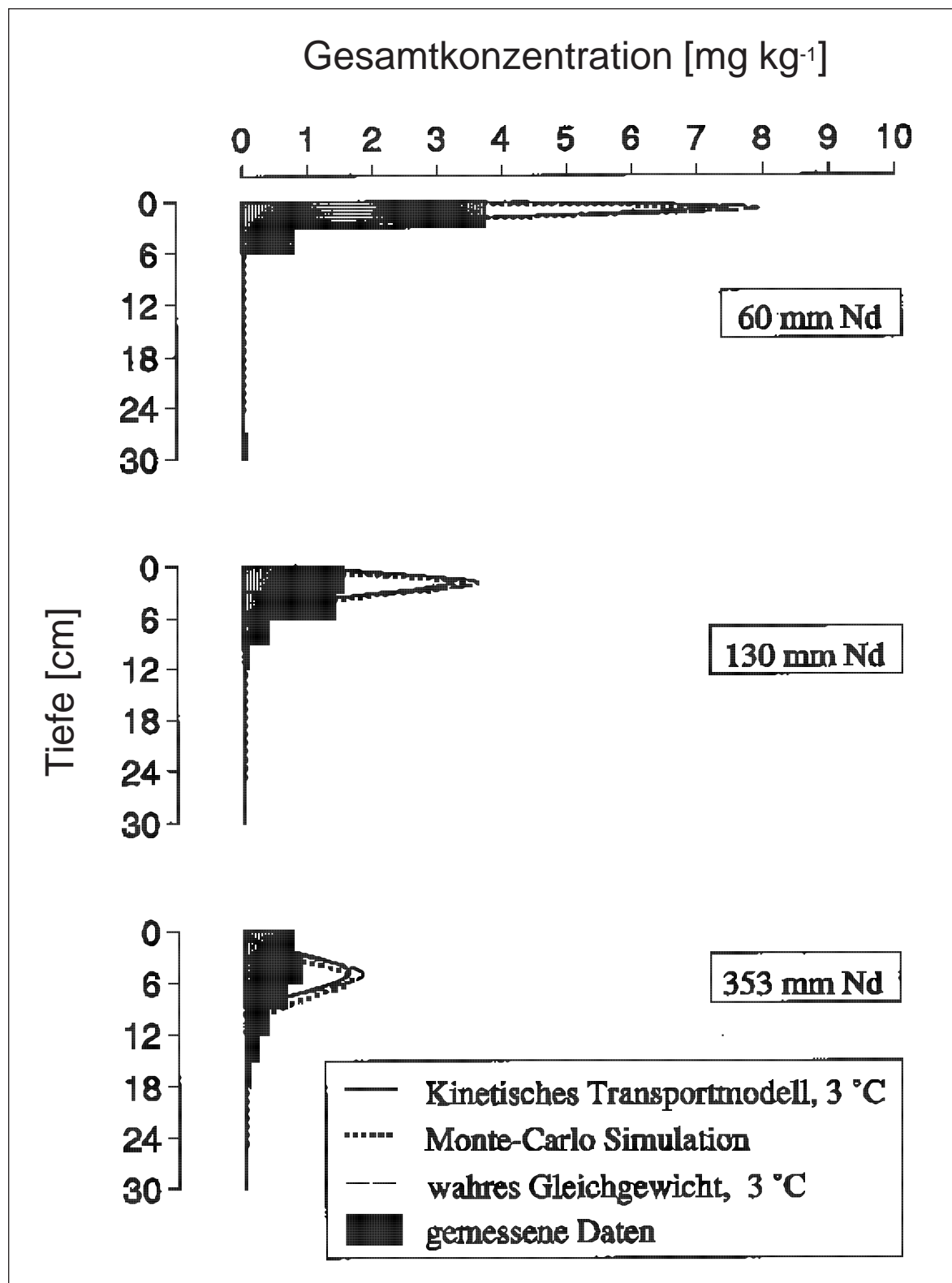


Abb. 28: Monte-Carlo Simulation im Vergleich zum Kinetischen Transportmodell bei 3 °C und dem wahren Gleichgewicht bei 3 °C nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag.

Die durchgezogene Kurve kennzeichnet das Kinetische Transportmodell mit dem Parametersatz der 3°C-Feldmischisotherme, während die gestrichelte Linie das Regional-Modell darstellt, mit dem die räumliche Variabilität der Parameter berücksichtigt wird.

Nach 60 mm Niederschlag ist bezüglich des Konzentrationsmaximums kein Einfluß bemerkbar. Zum Zeitpunkt der zweiten Probenahme kann eine Differenzierung getroffen werden, die sich aber erst nach 353 mm Niederschlag deutlich abzeichnet. Während das Kinetische Transportmodell die Verlagerungstiefe des Konzentrationsmaximums gut erfaßt, überschätzt das Regional-Modell leicht den Transport der größten Konzentration. Die im Vergleich zum Kinetischen Transportmodell geringere Spreizung der Regional-Modell-Simulation tritt deutlich hervor. Sie bedingt eine Unterschätzung der Konzentrationen in der Schicht von 0-3 cm und eine Überschätzung am Konzentrationsmaximum. Die am tiefsten verlagerte meßbare Konzentration wird von beiden Simulationskurven gleichermaßen unterschätzt. Die Einbeziehung der räumlichen Variabilität anhand von acht Isothermen bringt keine Verbesserung der Simulation. Die Peakspreizung kann anhand des Feldmittelwertes aus 30 Rasterpunkten besser abgebildet werden.

5.4.5 Monte-Carlo Simulation

Neben der Möglichkeit, die räumliche Variabilität durch die Simulation einzelner Parametersätze im Feld darzustellen, wurde der Ansatz der Monte-Carlo Simulation gewählt. Eintausend bzw. dreitausend Verlagerungskurven wurden mit zufällig generierten Werten simuliert und gemittelt. Die Anzahl der Simulationen hatte auf das Ergebnis keinen Einfluß.

Der Vergleich der aus 1000 Berechnungen gemittelten Kurve der Monte-Carlo Simulation mit dem Kinetischen Transportmodell bei 3 °C, dem „wahren Gleichgewicht“ bei 3 °C und den über alle Rasterpunkte gemittelten Meßdaten ist in Abbildung 28 dargestellt. Über das Balkendiagramm der feldgemittelten Meßdaten sind als durchgezogene Linie die Kurve des Kinetischen Transportmodells bei 3 °C, als gestrichelte Linie die des „wahren Gleichgewichts“ bei 3 °C und als gepunktete Linie die Kurve der Monte-Carlo Simulation gelegt.

Die Monte-Carlo Simulation überschätzt im Vergleich zum Kinetischen Transportmodell und dem „wahren Gleichgewicht“ die Verlagerungstiefe des Konzentrationsmaximums geringfügig und gibt die Spreizung des Verlagerungspeaks ein wenig breiter wieder. Die größte Tiefe, bis in die eine Verlagerung nachweisbar ist, wird um ca. 6 cm unterschätzt,

während das Kinetische Transportmodell und das Modell des „wahren Gleichgewichts“ sie um ca. 8 cm unterschätzen.

Die Simulationenkurven des Kinetischen Transportmodells bei 3 °C und des „wahren Gleichgewichts“ bei 3 °C fallen nahezu aufeinander. Der Massentransfer scheint bei der Anpassung der Feldmischisothermen demnach nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, wie schon die relativ unsichere Schätzung für den Parameter α aufzeigt (s. Kap. 5.3.1). Daraus läßt sich schließen, daß die Berücksichtigung der Sorptionskinetik mit einem zweistufigen Modell nicht von vorderster Bedeutung ist. Wichtig ist vor allem eine zutreffende Annahme über den Gleichgewichtszustand, die jedoch mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell treffend beschrieben werden kann.

Die Monte-Carlo Simulation bietet im Vergleich zum Kinetischen Transportmodell bei 3 °C und dem Ansatz des „wahren Gleichgewichts“ bei 3 °C keine nennenswerte Verbesserung. Da es für die Monte-Carlo Simulation einer aufwendigeren Parameteranalyse und langer Rechenzeiten bedarf, die um ein Vielfaches über dem der beiden vergleichbaren Modelle liegt, sind das Kinetische Transportmodell bei 3 °C und das „wahre Gleichgewicht“ bei 3 °C einer Monte-Carlo Simulation aus praktischen Gründen vorzuziehen.

5.5 Abschließende Betrachtung

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen zeigen, daß die Annahme einer Gleichgewichtssituation für Chlortoluron im Boden für kurzzeitige Laborexperimente nicht als allgemeingültig angesehen werden kann. Je nach Versuchstemperatur kommt es im wahren Gleichgewicht zu großen Abweichungen von der durch den Freundlich-Ansatz beschriebenen Gleichgewichtssituation nach 24 Stunden. Das Zweistufige Sorptionsmodell läßt sich bei beiden Versuchstemperaturen gut an die durch unterschiedlich starke Hysterese geprägten Chlortoluron-Isothermen anpassen.

Auch die Verläufe der Verlagerungssimulationen werden stark von der Temperatur, bei der die Sorptionsparameter gemessen wurden, beeinflußt. Nach den vorliegenden Erkenntnissen ist der Einsatz von im Labor gemessenen Parametern für die Simulation von Feldexperimenten nur dann sinnvoll, wenn die Temperatur im Feld bei der Erstellung der Parameter berücksichtigt wurde. Wie sich aus dem Vergleich des Kinetischen Transportmodells mit dem Freundlich-Ansatz und dem „wahren Gleichgewicht“ ableiten läßt, kommt dem Temperatureinfluß eine ebenso große Bedeutung zu wie der Annahme über die Lage des Gleichgewichts. Die Einbeziehung der Sorptionskinetik auf Grundlage eines zweistufigen Sorptionsmodells ist dagegen von untergeordneter Bedeutung, da die Parameter α und f keinen wesentlichen Einfluß auf den Simulationsverlauf nehmen. Werden in der Parameterschätzung sowohl die Temperatur als auch der vollständig abgeschlossene Sorptionsvorgang berücksichtigt, wie es beim Kinetischen Transportmodell und beim „wahren Gleichgewicht“ jeweils bei 3 °C der Fall ist, kann die Verlagerungstiefe des Konzentrationsmaximums anhand einer Feldmischprobe gut nachvollzogen werden. Somit ist auch eine Vorhersage möglich, zu welchem Zeitpunkt die höchste Konzentration der Chemikalie eine bestimmte Tiefe erreicht.

Welches Ausmaß die räumliche Variabilität des Herbizidtransports auf einer Fläche von ca. 1 ha Größe und für einen relativ homogenen Sandboden wie dem untersuchten annehmen kann, zeigen approximativ die acht Punktsimulationen. Obwohl für jede Isotherme spezifische Parameter bestimmt wurden, weisen die Punktsimulationen sowohl für die Hauptverlagerungstiefen wie auch für die Peakspreizungen im Vergleich zu den gemessenen Werten überraschende Abweichungen auf. Sie sind dadurch bedingt, daß mit den Parametern, die aus Boden der ersten Probenahme gewonnen wurden, auch die Simulationen durchgeführt wurden, die die Verlagerungssituation zu anderen Probenahmeterminen, also nicht exakt an diesem Punkt, darstellen. Ein Konzentrationsprofil, das aus den Mittel-

werten der acht Sorptionsparametersätze berechnet wurde, bringt keine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen feldgemittelten Gesamtkonzentrationen als das Kinetische Transportmodell.

Erst ein Parametersatz, der eine größere Anzahl realisierter Zustände der Sorptionsgleichung erfaßt, macht den Dispersionseinfluß, wie er sich in der Spreizung des Peaks der gemessenen Feldkonzentrationen zeigt, besser simulierbar. Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, ob die Bodenkenngrößen der Probe, an der die Sorptionsparameter ermittelt werden, einen Feldmittelwert darstellen, oder ob die Sorptionsparameter aus unterschiedlichen Bodenproben gemittelt werden, solange die Stichprobenanzahl groß genug ist. Wie das Regional-Modell zeigt, reicht es nicht aus, die Parametersätze von acht Isothermen zu mitteln. Erst eine rechnerische Erweiterung der Stichprobe durch Monte-Carlo Simulation bringt eine ebenso gute Anpassung wie die Sorptionsparameter einer Feldmischprobe. Eine gute Übereinstimmung mit den über das Feld gemittelten Gesamtkonzentrationen wird demzufolge sowohl mit dem Kinetischen Transportmodell als auch mit dem Ansatz des „wahren Gleichgewichts“ und der Monte-Carlo Simulation erzielt.

Die Modellierung der Sorption und des Transports mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell stellt somit eine Möglichkeit dar, im Labor gewonnene Erkenntnisse und Parameter des Sorptionverhaltens von Herbiziden auf Feldbedingungen zu übertragen. Für die betreffende Fläche müssen dafür am Boden einer Feldmischprobe Sorptionsparameter bei der den Freilandverhältnissen entsprechenden Temperatur bestimmt werden. Auch die Bestimmung der Parameter an einigen einzelnen Bodenproben ist möglich, wenn sich eine Monte-Carlo Simulation anschließt. Daten aus einem herkömmlichen 24-stündigen Sorptionsversuch sind für eine Verlagerungssimulation anwendbar, wenn mit Hilfe des Zweistufigen Sorptionsmodells die Sorptionsparameter im wahren Gleichgewicht berechnet werden. Weiterhin werden Angaben über die feldgemittelte Dispersion, den feldgemittelten Wassergehalt, die Niederschlagsmenge und den Abbau benötigt. Mit Hilfe des Verlagerungsmodells kann eine Vorhersage über den Zeitpunkt gemacht werden, an dem voraussichtlich eine hohe Konzentration an Herbizideinträgen eine bestimmte Bodentiefe oder den Grundwasserspiegel erreicht. Es bietet eine gute Möglichkeit zur Abschätzung ökologischer Risiken im Bodenschutz.

6.0 Schlußfolgerungen

Chlortoluron wird räumlich variabel verlagert. Die Verlagerung ist abhängig von der Niederschlagsmenge und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff. Aufgrund der Variabilität der Verlagerungstiefen hat ein Feldmittelwert nur bedingte Aussagekraft über eine potentielle Grundwasserbelastung. Punktuell kann die Verlagerungstiefe der höchsten Konzentrationen innerhalb eines Profils ein Mehrfaches der feldgemittelten Verlagerungstiefe betragen. Zusätzlich müssen die Aspekte der Spreizung des Konzentrationsprofils oder des durch präferentiellen Fluß beschleunigten Transports bei der Vorhersage einer Grundwassergefährdung berücksichtigt werden.

Die Sorption/Desorption von Chlortoluron ist ein kinetischer Prozeß.

Niedrige Temperaturen und geringe Konzentrationen verlangsamen Sorptions/Desorptionsprozesse zwischen Bodenfestphase und Bodenlösung. Das Auftreten von Desorptionshysterese nach 24 Stunden zeigt, daß im allgemeinen kein Gleichgewicht innerhalb dieses Zeitraums für die Sorptionsvorgänge angenommen werden kann. Eine Berechnung von Sorptionsparametern nach Freundlich unter Annahme des Gleichgewichts nach 24 Stunden überschätzt daher den in der Desorptionsphase freigesetzten Anteil eines sorbierenden Stoffs. Ein Parametersatz, der direkt auf diesen Daten basiert, führt zur Überschätzung des Transports in einer Verlagerungssimulation.

Die Sorptionskinetik kann mit einem zweistufigen Sorptionsmodell beschrieben werden.

Mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell nach *Streck et al. (1995)* können alle Isothermen eines Sorptions/Desorptionssystems einschließlich auftretender Hysterese-Erscheinungen beschrieben werden. Auch eine unterschiedlich stark ausgeprägte Sorptionskinetik durch Variation der Temperaturbedingungen läßt sich erfassen.. Ebenso kann das wahre Gleichgewicht eines Sorptions/Desorptionssystems mit dem Modell berechnet werden. Mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell können im Labor ermittelte Parameter so angepaßt werden, daß eine Übertragung der Simulationsergebnisse auf das Freiland möglich ist.

Die Kopplung des Zweistufigen Sorptionsmodells mit der Konvektions-Dispersions-Gleichung führt zu einem Transportmodell, mit dem die Verlagerung von Chlortoluron im Feld gut nachvollzogen werden kann. Die Güte der Transportmodellierung ist abhängig von der Übereinstimmung der Versuchsbedingungen zur Ermittlung des Sorptionsparametersatzes mit den Bedingungen des Freilandversuchs. Gleichermaßen stark wirken sich dabei die Temperatur und der Gleichgewichtszustand aus. Die explizite

Berücksichtigung eines zweistufigen Sorptionsvorgangs ist von untergeordneter Bedeutung. Wird zur Simulation ein Parametersatz verwendet, der auf der Messung der Sorptionseigenschaften einer Feldmischprobe beruht, wird die Verlagerungstiefe der größten sorbierten Konzentration sehr gut berechnet. Die Spreizung der Konzentrationskurve wird nicht vollständig erfaßt.

Die Einbeziehung der räumlichen Variabilität für Verlagerungssimulationen von Herbizideinträgen bringt keine Verbesserung des Simulationsergebnisses. Ein Parametersatz aus Mittelwerten einer kleinen Stichprobe bildet die Spreizung des Verlagerungspeaks im Vergleich zu einem gemessenen feldgemittelten Konzentrationsprofil nicht hinreichend nach. Eine aufwendigere Monte-Carlo Simulation berechnet die Tiefe des Konzentrationsmaximums sehr gut, die Spreizung des Konzentrationsprofils wird aber auch mit diesem Ansatz unterschätzt. Im Vergleich zu einem Parametersatz aus einer Feldmischprobe verbessert eine Monte-Carlo Simulation den Simulationsverlauf nur wenig. Der erhöhte rechnerische Aufwand erscheint daher nicht gerechtfertigt.

7.0 Zusammenfassung

Auf einer sandigen, mit Wintergerste bebauten Fläche von 72 m x 120 m wurde ein Feldversuch zur räumlich variablen Verlagerung des Phenylharnstoffherbizids Chlortoluron durchgeführt. Unter natürlichen Witterungs- und konventionellen Bearbeitungsbedingungen wurde anhand von Beprobungen des Ap-Horizontes (0-30 cm) in einer Tiefenauflösung von 3 cm an 30 Rasterpunkten das Verlagerungsverhalten in Abhängigkeit von Bodenparametern untersucht. Die Rasterweite betrug 12 x 20 m. Nach einer Herbstapplikation erfolgte die Beprobung nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag in den Monaten Dezember 1994 bis März 1995. Alle Proben wurden auf ihren Gesamtgehalt an Chlortoluron und alle Profile auf ihren Gehalt an organischem Kohlenstoff untersucht.

An einer feldgemischten Bodenprobe der Tiefen 9-24 cm und acht Profilmischproben derselben Tiefen aus der Probenahme nach 60 mm Niederschlag wurden Sorptions/Desorptionsisothermen mit drei Desorptionsschritten angefertigt. Die Untersuchungen erfolgten bei 20 °C und 3 °C für die Feldisotherme und bei 3 °C für die Profilmischproben. Für jede Sorptions- und jede Desorptionsisotherme wurden die Parameter k und m der Freundlich-Isotherme berechnet. Mit einem zweistufigen Sorptionsmodell wurden für jedes Sorptions/ Desorptionssystem Parameter für eine Verlagerungssimulation bestimmt.

Der Feldmittelwert des C_{org} -Gehalts betrug 1,02 % bei einem Variationskoeffizienten von 16 %. Zwischen den C_{org} -Gehalten der Rasterpunkte bestand eine strenge räumliche Abhängigkeit mit einer Korrelationslänge von 60 m. Die Untersuchungsfläche teilte sich in eine Region höheren und eine Region niedrigeren C_{org} -Gehalts, deren Mittelwerte signifikant voneinander verschieden sind.

Nach 60 mm Niederschlag betrug die Hauptverlagerungstiefe von Chlortoluron im Feldmittel 2,1 cm. Ein Massenanteil von ca. 1 % wurde bis in eine Tiefe von 30 cm verlagert. Nach 130 mm Niederschlag wurde eine feldgemittelte Hauptverlagerungstiefe von 3,4 cm und nach 353 mm Niederschlag von 5,8 cm bei einer maximalen Hauptverlagerungstiefe von 10,3 cm berechnet. Die Variationskoeffizienten eines Probenahmetermins schwankten zwischen 31 % und 39 %. Innerhalb einer Schicht waren die Konzentrationen normal oder lognormal verteilt. Zwischen den Verlagerungstiefen der Rasterpunkte bestand kein räumlicher Zusammenhang innerhalb des Beprobungsrasters. Von allen getesteten Abhängigkeiten zwischen Verlagerungstiefe und Boden- bzw. Sorptionsparametern war allein die Korrelation des C_{org} -Gehalts mit der Verlagerungstiefe nach 353 mm Niederschlag signifikant von Null verschieden.

Die Untersuchung des Sorptions/Desorptionsverhaltens der Feldmischisothermen ergab eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei 3 °C verlangsamte sich die Sorption wie die Desorption im Vergleich zu den Vorgängen bei 20 °C. Ebenso wurde eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration eines Sorptions- bzw. Desorptionsschritts festgestellt. Der k_{ad} -Wert der Freundlich-Isotherme lag für die Sorptionsisotherme bei 2,43 (3 °C) bzw. 2,07 (20 °C), die berechneten Werte für den Parameter m betrugen 0,91 (3 °C) bzw. 0,97 (20 °C). Die Untersuchung der Sorptionsparameter der acht Einzelisothermen ergab einen Mittelwert für k_{ad} von 2,00 bei einem Variationskoeffizienten von 17 % und einen Mittelwert für m von 0,75 (CV = 5 %).

Mit dem Zweistufigen Sorptionsmodell konnte das kinetische Sorptionsverhalten gut nachvollzogen werden. Es beschrieb auch die Desorptionsisothermen gut, wobei im oberen Konzentrationsbereich die Meßwerte leicht überschätzt und im unteren Konzentrationsbereich leicht unterschätzt wurden.

Für die Simulation der Verlagerung wurden vier Ansätze ohne Berücksichtigung der räumlichen Variabilität berechnet. Das Kinetische Transportmodell bei 3 °C beschrieb die Hauptverlagerungstiefe von Chlortoluron sehr gut. Eine Temperaturerhöhung von 17 °C bei der Parametermessung bewirkte in der Simulation mit dem Kinetischen Transportmodell bei 20 °C eine Verdoppelung des Transportwegs und halbierte somit die Transportzeit. Ein ebenso großes Gewicht für den Simulationsverlauf kam dem Gleichgewichtszustand zu. Das Freundlich-Modell, das die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung überschätzt, berechnet auch für den Transport bei 3 °C eine um 100 % tiefere Verlagerung im Vergleich zum „wahren Gleichgewicht“ und dem Kinetischen Transportmodell bei der gleichen Temperatur. Alle drei Modelle konnten jedoch die Spreizung des Verlagerungspeaks nicht ausreichend nachvollziehen.

Das Regional-Modell, das die räumliche Variabilität auf Grundlage von acht Einzelisothermen berücksichtigt, überschätzte die Verlagerungstiefe des Konzentrationsmaximums geringfügig, unterschätzte jedoch sowohl die Konzentration der Schicht von 0-3 cm wie auch die der Bodenschichten unterhalb von 9 cm. Sehr gute Simulationsergebnisse bezüglich des Konzentrationsmaximums wurden mit der Monte-Carlo Simulation erzielt. Sie brachte im Vergleich zum Kinetischen Transportmodell bei 3 °C und zum „wahren Gleichgewicht“ bei 3 °C jedoch keine wesentliche Verbesserung bezüglich der Peakspreizung. Die drei Ansätze machen damit über die Verlagerungstiefe der größten Chlortoluronkonzentration eine zutreffende, gleichwertig gute Aussage, so daß in diesem Fall der erhöhte rechnerische Aufwand einer Monte-Carlo Simulation nicht nötig erscheint.

8.0 Literatur

- Addiscott, T.M.; Wagenet, R.J. (1985): Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches. *J. Soil Sci.* 36, 411 - 424
- Altfelder, S.; Streck, T.; Richter, J. (1997): Sorptionskinetik von Herbiziden im Laborexperiment: Methodik-Simulation. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 85/I, 197-200
- Amoozegar-Fard, A.; Nielsen, D.R.; Warrick, A.W. (1982): Soil solute concentration distributions for spatially varying pore water velocities and apparent diffusion coefficients. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 3-9
- Ball, W.; Roberts, P.V. (1991): Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1223-1236
- Barthélemy, J.P. (1981): Etude de l'adsorption et de la desorption d'un herbicide de la famille des urees substituees: Le chlortoluron. *Proc. EWRS Symp., Theory and Practice of the use of soil applied herbicides*, 18-24
- Barthélemy, J.P. (1988): Etude de l'adsorption et de la desorption du chlortoluron dans le sol. *Parasitica* 43 (2), 73 - 83
- Biggar, J.W.; Nielsen, D.R. (1976): Spatial variability of the leading characteristics of a field soil. *Water Resour. Res.* 12, Nr. 1, 78-94
- Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) [Hrsg.] (1994): *Pflanzenschutzmittelverzeichnis*, 42. Auflage
- Blaschette, A. (1984): *Allgemeine Chemie*. Band II, 2. Auflage, AULA-Verlag, Wiesbaden
- Blair, A.M.; Martin, T.D.; Eagle, D.J.; Walker, A. (1988): Measurement and prediction of isoproturon movement in soil following its application in winter. *Proc. EWRS Symp., Factors affecting herbicides activity and selectivity*, 289-294

- van Bladel, R.; Moreale, A. (1977): Adsorption of herbicide-derived p-Chloraniline residues in soil: a predictive equation. *J. Soil Sci.* 28, 93-102
- Börner, H. (1981): Untersuchungen über den Abbau von Chlortoluron im Boden von Weizenkulturen unter dem Einfluß von pestiziden Zweitkomponenten
Z. PflKrankh. Pfl.Schutz Sonderheft IX, 321 - 328
- Boesten, J.J.T.I.; van der Pas, L.J.T.; Smelt, J.H. (1989): Field test of a mathematical model for non-equilibrium transport of pesticides in soil. *Pestic. Sci.* 25, 187-203
- Bork, H.-R. (1988): Analyse und Modellierung von Infiltration, Bodenwasser- und Bodenluftdynamik sowie der hydrodynamischen Dispersion. Sonderforschungsbereich 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrar - Ökosystemen“, Forschungsbericht 1986-1988, Technische Universität Braunschweig, 111f
- Bouchard, D.C.; Lavy, T.L.; Marx, D.B. (1982): Fate of Metribuzin, Metolachlor, and Flumeturon in soil. *Weed Sci.* 30, 629-632
- Brusseau, M.L.; Rao, P.S.C. (1989): The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. *Chemosphere*, 18, Nos. 9/10, 1691-1706
- Brusseau, M.L.; Jessup, R.E.; Rao, P.S.C. (1989): Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. *Water Resour. Res.* 25, 1971-1988
- Bunte, D., Pestemer, W. (1991): Horizontale und vertikale Variabilität bodenkundlicher Kenndaten und deren Einfluß auf das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln auf landwirtschaftlich genutzten Flächen. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. (Braunschweig)* 43, 238-244
- Bunte, D.; Pestemer, W., Gottesbüren, B.(1992): Anwendung eines Simulationsmodells (VARLEACH) zur Berechnung der Herbizidverlagerung im Boden unter Freilandbedingungen. Teil 1: Einfluß der räumlichen Variabilität von Bodeneigenschaften
Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderheft XIII, 317-325

- Butters, G.L.; Jury, W.A.; Ernst, F.F. (1989): Field scale transport of bromide in an unsaturated soil. 1. Experimental methodology and results. *Water Resour. Res.* 25, 1575-1581
- Cambardella, C.A.; Moorman, T.B.; Novak, J.M.; Parkin, T.B.; Karlen, D.L.; Turco, R.F.; Konopka, A.E. (1994): Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1501-1511
- Chassin, P.; Calver, R.; Tercé, M. (1981): Adsorption de l'atrazine et du chlortoluron par les acides humiques. *Proc. EWRS Symp. Theory and Practice of the use of soil applied herbicides*, 10-17
- Cotterill, E.G. (1980a): Determination of diuron residues in soil: comparison of determinations by high-performance liquid chromatography and gas-liquid chromatography. *Analyst* 105, 987 - 990
- Cotterill, E.G. (1980b): Efficiency of methanol for the extraction of some herbicide residues from soil. *Pestic. Sci.*, 11, 23-28
- Cotterill, E.G. (1988): The effect of formulation as suspendable concentrate or wettable powder on degradation, adsorption and concentration in soil solution of chlortoluron. *Chemosphere* 17, 1041-1047
- Datensammlung zur Toxikologie der Herbizide, VCH Weinheim 1986
- Dibbern, H. (1992): Zur Simulation des Ausbreitungsverhaltens der Pflanzenschutzmittel Atrazin, Chlortoluron, Isoproturon, Lindan und Terbutylazin im Boden und Grundwasser. Bericht - Reports Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel Nr. 49
- Elabd, H.; Jury, W.A.; Cliath, M.M. (1986): Spatial variability of pesticide adsorption parameters. *Environ. Sci. Technol.* 20, 256-260
- Essington, M.E.; Tyler, D.D.; Wilson, G.V. (1995): Fluometuron behavior in long-term tillage plots. *Soil Sci.* 160, 405-414

- Flury, M. (1996): Experimental evidence of transport of pesticides through field soils – a review. *J. Environ. Qual.* 25, 25-45
- Fryer, J.D.; Kirkland, K. (1970): Field experiments to investigate long-term effects of repeated applications of MCPA, Tri-Allate, Simazine and Linuron: Report after 6 years. *Weed Res.* 10, 133-158
- Gaston, L. A.; Locke, M. A. (1995): Fluometuron sorption and transport in Dundee soil
J. Environ. Qual. 24, 29-36
- van Genuchten, M.Th.; Wierenga, P.J. (1976): Mass transfer studies in sorbing porous media.
1. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 473-480
- van Genuchten, M.Th.; Wierenga, P.J. (1977): Mass transfer studies in sorbing porous media.
2. Experimental evaluation with Tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 272-278
- Gisi, U.; Schenker, R.; Schulin, R.; Standelmann, F.X. und Sticher, H. (1990): *Bodenökologie*.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- González-Pradas, E.; Villafranca - Sánchez, M.; Fernández-Pérez, M.; Socías Viciana, M.
(1994): Sorption of diuron, atrazine and MCPA on an organic matter-amended calcareous soil from Spain. *Fresenius Environ. Bull.* 3, 250-255
- Gottesbüren, B. (1991): Konzeption, Entwicklung und Validierung des wissenbasierten
Herbizid – Beratungssystems HERBASYS. Dissertation, Universität Hannover
- Gottesbüren, B.; Pestemer, W.; Bunte, D. (1992): Anwendung eines Simulationsmodells
(VARLEACH) zur Berechnung der Herbizidverlagerung im Boden unter Freiland-
bedingungen. Teil 2: Einbindung in das Expertensystem HERBASYS
Z. PflKrankh. PflSchutz, Sonderheft XIII, 327-336
- Gross, D.; Laanio, T.; Dupuis, G.; Esser, H.O. (1979): The metabolic behaviour of chlor-
toluron in wheat and soil. *Pestic. Biochem. Physiol.* 10, 49 - 59

- Guth, J.A.; Voss, G.; Ebner, L. (1970): Der Abbau des Getreideherbizids Dicuran® in Böden, bestimmt durch zwei verschiedene Biotests (Avena, Chlorella) und eine automatische colorimetrische Methode. Z. PflKrankh. PflSchutz Sonderheft V, 51 - 57
- Hance, R.J. (1965): The adsorption of urea and some of its derivatives by a variety of soils. Weed Res. 5, 98-107
- Hance, R.J. (1979): Herbicide persistence and breakdown in soil in the long term. Anals of Applied Biology 91, 137-141
- Hance, R.J.; Embling, S.J.; Hill, D.; Graham-Bryce, I.J.; Nicholls, P. (1981): Movement of Fluometuron, Simazine, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{144}\text{Ce}^{3+}$ in soil under field conditions: qualitative aspects. Weed Res. 21, 289-297
- Hance, R.J. (1987): Herbicide behaviour in the soil, with particular reference to the potential for ground water contamination aus: Huston, D.H.; Roberts, T.R. [Hrsg.]: Herbicides, Kap. 7. Verlag John Wiley & Sons Ltd., London
- Hassall, K.A. (1990): The biochemistry and uses of pesticides. 2. Aufl., VCH Weinheim
- Heiermann, M; Pestemer, W.; Nordmeyer, H. (1995): Abbau und Sorption des herbiziden Wirkstoffes Chlortoluron bei unterschiedlichen Temperatur- und Feuchtebedingungen. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 76/I, 285-288
- Hennig, A. (1995): DELPHI – Ein Modell zur Langzeitprognose der Verlagerung von Stoffen in Böden. Z. Pflazenernähr. Bodenk. 158, 191-195
- Hurle, K.; Kibler, E.; Kirchhoff, J. (1982): Einfluß verschiedener Pflanzenschutzintensitäten auf den Abbau von Chlortoluron im Boden - Ein Vergleich von Feld- und Laboruntersuchungen. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 47 (1), 61 - 71
- Isaaks, E.; Srivastava, M. (1989): An introduction to applied geostatistics. Oxford University Press, New York

- Jaynes, D.B.; Novak, J.M.; Moorman, T.B.; Cambardella, C.A. (1995): Estimating herbicide partition coefficients from electromagnetic induction measurements. *J. Environ Qual.* 24, 36-41
- Jury, W.A.; Sposito, G.; White, R.E. (1986): A transfer function model of solute transport through soil. 1. Fundamental concepts. *Water Resour. Res.* 22, 243-247
- Jury, W.A.; Gruber, J. (1989): A stochastic analysis of the influence of soil and climatic variability on the estimate of pesticide groundwater pollution potential. *Water Resour. Res.* 25, 2465-247
- Jury, W.A.; Gardner, W.R.; Gardner, W.H. (1991): *Soil physics*. Verlag John Wiley & Sons Ltd., London
- Klimsa, K.; Brümmer, G.W. (1995): Hysterese-Phänomene bei der Ad- und Desorption von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen (s-Triazine, Harnstoffderivate) in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 76, 313-316
- Kretschmar, R. (1994): *Kulturtechnisch - bodenkundliches Praktikum — ausgewählte Labor- und Freilandmethoden*. Institut für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie, Univ. Kiel, 8. Auflage
- Kumke, T. (1998): *Ionenverlagerung in landwirtschaftlich genutzten Böden eines Wassereinzugsgebiets im Uelzener Becken - Räumliche Variabilität der Transport- und Austauschparameter*. Dissertation, TU Braunschweig
- Lampe, U. (1996): Unveröffentlichte Daten
- Lapidus, L.; Amundson, N.R. (1952): Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.* 56, 984-988
- Lilliefors, Hubert W. (1967): On the Kolmogorov – Smirnov test for normality with mean and variance unknown. *J. Amer. Statist. Assoc.* 62, 399-402

- Litz, N.; Blume, H.-P. (1985): Das Verhalten des Herbizids 2,4,5-T in deutschen Acker- und Waldböden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 148, 289-305
- Ma, L.; Selim, H.M. (1994): Predicting Atrazine adsorption-desorption in soils: A modified second-order kinetic model. Water Resour. Res. 30, 447-456
- Ma, L.; Southwick, L.M.; Willies, G.H.; Selim, H.M. (1993): Hysteretic characteristics of Atrazine adsorption-desorption by a sharkey soil. Weed Sci. 41, 627-633
- Mackay, D.; Paterson, S.; Shiu, W.Y. (1992): Generic models for evaluating the regional fate of chemicals. Chemosphere 24, Nr. 6, 695 - 717
- Mallawatantri, A.P.; McConkey, B.G., Mulla, D.J. (1996): Characterization of pesticide sorption and degradation in macropore linings and soil horizons of Thatuna silt loam. J. Environ. Qual. 25, 227-235
- Miller, C.T. und Pedit, J.A. (1992): Use of a reactive surface-diffusion model to describe apparent sorption-desorption hysteresis and abiotic degradation of lindane in a subsurface material. Environ. Sci. Technol. 26, 1417-1427
- Moschrefi, N. (1983): Ein neues Verfahren der Schlämmanalyse für die Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 38, 115-118
- Perkow, W. (1992): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. 2. Aufl. Bd. 2, 3. Erg. Lfg. März 1992, Verlag Paul Parey, Hamburg Berlin
- Persaud, N.; Giraldez, J.V.; Chang, A.C. (1985): Monte-Carlo Simulation of noninteracting solute transport in a spatially heterogeneous soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 49, 562-568
- Pestemer, W.; Malkomes, H.-P. (1981): Einfluß von Pflanzenschutzmitteln in Wintergetreide auf biologische Aktivitäten im Boden. Teil II: Abbau von Chlortoluron und Methabenzthiazuron. Z. PflKrankh. PflSchutz Sonderheft IX, 313-320
- Pestemer, W. (1988): Ausbreitung und Abbau von Herbiziden im Boden. Mitteilungen für die Schweizerische Landwirtschaft 36, 22-29

- Pignatello, J.J. (1991): Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments
aus: Sawhney, B.L.; Brown, K. [ed.]: Reactions and movement of organic chemicals in
soil. SSSA Special Publication No. 22, 3. Aufl., Soil Science Society of America
Medison, Wisconsin USA
- Poletika, N.N.; Jury, W.A., Yates, M.V. (1995): Transport of bromide, simazine and MA-2
coliphage in a lysimeter containing undisturbed, unsaturated soil. *Water Resour. Res.*
31, 801-810
- Rao, P.S.C.; Davidson, J.M.; Jessup, R.E.; Selim, H.M. (1979): Evaluation of conceptual
models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-
flow in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 22-28
- Rao, P.S.C.; Davidson, J.M. (1980): Estimation of pesticide retention and transformation
parameters required in nonpoint source pollution models. In: M.R. Overcash; J.M.
Davidson [Hrsg.]: Environmental impact of nonpoint source pollution, 23-67
Butterworth, Stoneham, Mass.
- Rao, P.S.C.; Wagenet, R.J. (1985): Spatial variability of pesticides in field soils: Methods for
data analysis and consequences. *Weed Sci.* 33 (Suppl. 2), 18-24
- Richter, J. (1986): *Der Boden als Reaktor*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Richter, J.; Richter, O.; Marucchini, C.; Perucci, P. (1992): Kinetics of degradation of some
herbicides in soil samples under controlled conditions. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 155,
261-267
- Richter, J.; Streck, T.; Kumke, T.; Zander, C. (1996): Standort- und Gebietsmodelle der
Stoffdynamik, in: Richter, O.; Sondgerath, D.; Dieckrüger, B. [Hrsg.]: Sonder-
forschungsbereich 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen“,
Abschlußbericht Band 1. Selbstverlag Institut für Geographie und Geoökologie der
Technischen Universität Braunschweig.

- Richter, O. (1996): Der SFB 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrar-Ökosystemen“ -ein Überblick-, in: Richter, O.; Sondgerath, D.; Diekkrüger, B. [Hrsg.]: Sonderforschungsbereich 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen“, Abschlußbericht Band 1. Selbstverlag Institut für Geographie und Geoökologie der Technischen Universität Braunschweig.
- Salzmann, T.; Richter, J. (1995): Field scale transport from horizontally variable local scale transport parameters. *Water Resour. Res.* 31, 2453-2459
- Scheffer, F. & Schachtschabel, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. 13. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Smith, A.E.; Briggs, G.G. (1978): The fate of the herbicide Chlortoluron and its possible degradation products in soils. *Weed Res.* 18, 1-7
- Stalder, L.; Pestemer, W. (1980): Availability to plants of herbicide residues in soil. Part I: A rapid method for estimating potentially available residues of herbicides. *Weed Res.* 20, 341-347
- Starrett, S.K.; Christians, N.E.; Al Austin, T. (1996): Movement of pesticides under two irrigation regimes applied to turfgrass. *J. Environ. Qual.* 25, 566-571
- Streck, T (1993): Schwermetallverlagerung in einem Sandboden im Feldmaßstab - Messung und Modellierung-. Dissertation, TU Braunschweig
- Streck, T.; Poletika, N.; Jury, W.A.; Farmer W.J. (1995): Description of simazine transport with rate - limited, two- stage, linear and nonlinear sorption. *Water Resour. Res.* 31, 811-822
- Ukrainczyk, L.; Ajwa, H. A. (1996): Primisulfuron sorption on minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 460-467
- Umweltbundesamt (1994): Daten zur Umwelt 1992/93. Erich Schmidt Verlag, Berlin 1994
- Wagner, B.; Schewes, R.; Maidl, F. X.; Fischbeck, G. (1995): Measurement of residues and simulation of the movement of atrazine in deeper soil layers after long-term application in agriculture. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 158, 333-338

- Walker, A. (1987): Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Res.* 27, 143-152
- Walker, A.; Cotterill, E.G.; Welch, S.J. (1989a): Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Res.* 29, 281-287
- Walker, A.; Welch, S.J. (1989b): The relative movement and persistence in soil of Chlorsulfuron, Metsulfuron-methyl and Triasulfuron. *Weed Res.* 29, 375-383
- Weber, Erna (1980): *Grundriß der biologischen Statistik*. 8. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart New York
- Wehtje, G; Mielke, L.N.; Leavitt, J.R.C.; Schepers, J.S. (1984): Leaching of atrazine in the root zone of an alluvial soil in Nebraska. *J. Environ. Qual.* 13, 507-513
- Wu, S.; Gschwend, P.M. (1986): Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 20, 717-725
- Xue, S.K.; Selim, H.M. (1995): Modeling adsorption-desorption kinetics of Alachlor in a Typic Fragiudalf. *J. Environ. Qual.* 24, 896-903
- van der Zee, S.E.A.T.M., van Riemsdijk, W.H. (1987): Transport of reactive solute in spatially variable soil systems. *Water Resour. Res.* 23, 2059-2069

9.0 Anhang

Tab. I: Gemessene Gehalte des organischen Kohlenstoffs [g 100 g⁻¹] im A_p-Horizont (0-30 cm). Jeder Wert bildet das arithmetische Mittel aus vier Meßwerten.

X - Koordinate	Y - Koordinate	C _{org}
0	0	0,93
0	30	0,84
0	60	0,85
0	90	0,91
0	120	0,86
12	10	0,97
12	40	0,95
12	70	0,91
12	100	1,02
24	20	0,89
24	50	0,90
24	80	0,86
24	110	1,11
36	30	1,07
36	60	0,88
36	90	1,13
36	120	1,30
48	0	1,04
48	30	1,08
48	60	1,01
48	90	1,13
48	120	1,23
60	10	0,84
60	40	0,96
60	70	0,80
60	100	0,89
72	20	1,38
72	50	1,27
72	80	1,28
72	110	1,25
Mittelwert		1,02
Standardabweichung		0,165
Variationskoeffizient		16 %

Tab. II: Gemessene Chlortoluron-Gesamtgehalte [mg kg^{-1}] nach 60 mm Niederschlag

Konz.[mg/kg] Tiefe [cm]	Koordinaten (X/Y) [m]									
	0/0	0/30	0/60	0/90	0/120	12/10	12/40	12/70	12/100	24/20
0-3	7,365	4,602	2,520	9,697	3,828	4,343	4,713	4,263	7,706	4,481
3-6	0,345	0,330	1,476	3,192	0,077	0,247	0,315	1,638	2,528	0,870
6-9	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
9-12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
12-15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000
15-18	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000
18-21	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
21-24	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
24-27	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
27-30	0,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,000	0,024	0,000	0,098	0,507

Konz.[mg/kg] Tiefe [cm]	Koordinaten (X/Y) [m]									
	24/50	24/80	24/110	36/30	36/60	36/90	36/120	48/0	48/30	48/60
0-3	3,647	4,555	2,090	5,416	3,282	3,466	3,842	0,395	4,199	1,628
3-6	0,924	0,716	0,000	0,492	0,705	5,870	0,319	0,000	0,357	0,073
6-9	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,033
9-12	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
12-15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15-18	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18-21	0,000	0,033	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,023
21-24	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,025
24-27	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,031
27-30	0,000	0,000	0,000	0,205	0,000	0,616	0,000	0,000	0,000	0,000

Konz.[mg/kg] Tiefe [cm]	Koordinaten (X/Y) [m]									
	48/90	48/120	60/10	60/40	60/70	60/100	72/20	72/50	72/80	72/110
0-3	2,428	4,421	1,366	2,382	1,388	1,698	0,046	3,974	3,520	4,456
3-6	0,344	0,000	0,000	0,548	0,450	0,320	0,480	0,180	0,094	0,199
6-9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,044	0,000	0,000	0,000
9-12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
12-15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,055	0,000	0,000	0,000
15-18	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18-21	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
21-24	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000
24-27	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
27-30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000

Konz. [mg/kg]		Koordinaten (X/Y) [m]									
Tiefe [cm]		0/0	0/30	0/60	0/90	0/120	12/10	12/40	12/70	12/100	24/20
0-3		2,037	0,914	0,173	0,295	0,469	0,677	0,275	0,395	1,090	0,666
3-6		2,064	1,296	0,110	0,503	0,884	0,852	0,698	0,633	1,507	0,843
6-9		1,596	0,987	0,435	0,642	0,845	1,010	0,572	0,849	0,483	0,961
9-12		0,475	0,264	0,357	0,799	0,205	0,590	0,616	0,753	0,025	0,747
12-15		0,000	0,063	0,061	0,592	0,000	0,140	0,411	0,880	0,000	0,362
15-18		0,000	0,022	0,000	0,051	0,000	0,000	0,160	0,758	0,000	0,095
18-21		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,125	0,000	0,000
21-24		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
24-27		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
27-30		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,035	0,000	0,000
Konz. [mg/kg]		Koordinaten (X/Y) [m]									
Tiefe [cm]		24/50	24/80	24/110	36/30	36/60	36/90	36/120	48/0	48/30	48/60
0-3		0,377	0,644	0,568	1,423	0,246	0,706	0,699	0,095	1,151	0,542
3-6		1,092	0,984	0,890	1,583	0,342	0,910	1,089	0,026	1,710	0,370
6-9		0,989	1,038	0,611	0,885	0,434	0,652	0,187	0,000	0,573	0,000
9-12		0,603	0,469	0,140	0,000	0,655	0,000	0,085	0,000	0,000	0,000
12-15		0,111	1,000	0,000	0,000	0,370	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15-18		0,000	0,662	0,000	0,000	0,055	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18-21		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
21-24		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
24-27		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
27-30		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Konz. [mg/kg]		Koordinaten (X/Y) [m]									
Tiefe [cm]		48/90	48/120	60/10	60/40	60/70	60/100	72/20	72/50	72/80	72/110
0-3		0,960	1,028	0,209	0,672	0,346	0,803	1,317	0,963	1,430	0,741
3-6		1,068	0,363	0,154	0,546	0,325	0,682	2,099	0,719	0,687	0,602
6-9		0,091	0,103	0,242	0,034	0,401	0,521	0,821	0,486	1,129	0,784
9-12		0,000	0,000	0,152	0,000	0,546	0,038	0,000	0,000	2,222	0,311
12-15		0,000	0,000	0,293	0,000	0,330	0,000	0,000	0,000	1,067	0,000
15-18		0,000	0,000	0,109	0,000	0,048	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18-21		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,035	0,000	0,036	0,000	0,000
21-24		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,069	0,000	0,000	0,000	0,000
24-27		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,127	0,000	0,000	0,000	0,000
27-30		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,134	0,000	0,000	0,000	0,000

Tab. V: Gewichtete Verlagerungstiefen nach 60, 130 und 353 mm Niederschlag. Die Berechnung erfolgte nach Kap. 3.6.1.

X - Koordinate [m]	Y - Koordinate [m]	z P1 [cm]	z P2 [cm]	z P3 [cm]
0	0	1,6	3,3	4,7
0	30	1,7	3,8	5,2
0	60	2,8	2,2	7,6
0	90	2,2	5,4	8,6
0	120	1,6	3,0	5,5
12	10	1,9	3,9	6,2
12	40	1,8	3,1	8,3
12	70	2,3	2,5	10,3
12	100	2,5	2,6	4,0
24	20	4,3	5,0	7,2
24	50	2,1	3,2	6,5
24	80	2,0	3,5	8,9
24	110	1,6	4,5	4,9
36	30	2,7	3,9	4,1
36	60	2,0	1,5	8,5
36	90	4,9	3,7	4,4
36	120	1,9	3,5	4,0
48	0	1,5	2,0	2,2
48	30	1,7	4,7	4,0
48	60	2,7	5,5	2,7
48	90	1,9	3,4	3,3
48	120	1,6	2,0	2,6
60	10	1,5	4,7	8,8
60	40	2,1	3,4	3,0
60	70	2,2	4,3	8,0
60	100	2,5	2,6	7,4
72	20	1,7	2,2	4,1
72	50	1,6	2,4	4,1
72	80	1,6	2,3	7,9
72	110	1,6	3,8	5,3
Mittelwert		2,1	3,4	5,7
Standardabweichung		0,777	1,058	2,255
Variationskoeffizient		36 %	31 %	39 %

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 179 „Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen“ durchgeführt und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert.

Herrn Prof. Dr. J. Richter bin ich zu besonderem Dank verpflichtet für die Betreuung der Arbeit, die optimalen Arbeitsbedingungen und die große Freiheit sowie das Vertrauen, das er mir bei weitreichenden Entscheidungen entgegenbrachte. Für die Übernahme des Korreferats möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Kögel-Knabner bedanken.

Herrn Dr. Streck danke ich herzlich für die Bereitstellung der mathematischen Modelle und die intensive Einarbeit in die Thematik. Daneben verdanke ich ihm viele Anregungen und Diskussionen, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Für die Durchsicht zahlreicher Manuskripte sei ihm besonders gedankt.

Die Laboruntersuchungen und die wissenschaftliche Auswertung der Daten erfolgte am Institut für Geographie und Geoökologie der TU Braunschweig. Frau B. Heine und Herrn U. Lampe, die einen Großteil der Analysen durchführten, sei dafür herzlich gedankt. Besonderen Dank schulde ich meinen Kolleginnen und Kollegen, die für das hervorragende Arbeitsklima sorgten, ohne das ein produktives Arbeiten mit fruchtbaren Diskussion nicht möglich gewesen wäre. Hervorheben möchte ich Herrn Sven Altfelder, der wesentliche Anregungen zur Methodenentwicklung gab, Herrn Torsten Harden, dem ich tiefe agrarwissenschaftliche Einblicke verdanke, und Herrn Dr. Marco Roelcke, der mir ein großes Vorbild war.

Ein Freilandversuch ist ein aufwendiges Experiment, zumal wenn er, wie in der vorliegenden Arbeit, in die Praxis eines landwirtschaftlichen Betriebes eingebunden sein muß. Mein Dank gilt daher dem Landwirt Herrn Otto Müller aus Hamborg für die Durchführung der landwirtschaftlichen Arbeiten auf der Versuchsfläche und seiner Familie für die freundliche Aufnahme.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung meines Studiums bedanken. Leider kann mein Vater den Abschluß dieser wissenschaftlichen Arbeit nicht mehr erleben.

Nicht zuletzt bedanke ich mich für die Durchsicht bei Frau Petra Heyer und bei meinem Mann, der mir immer mit Rat und Tat hilfreich zur Seite stand und mich moralisch unterstützte.

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Christine Zander, geb. Ebeling
Geburtsdatum: 10. August 1967
Geburtsort: Bad Harzburg
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1974-1978 Grundschole in Bad Harzburg
1978-1980 Orientierungsstufe in Bad Harzburg
1980-1987 Werner - von - Siemens Gymnasium in Bad Harzburg

Abschluß: Abitur

Studium:

1987-1988 Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig
1988-1992 Studium der Lebensmittelchemie an der Technischen Universität Braunschweig mit dreimonatiger wissenschaftlicher Abschlußarbeit in der Forschungsabteilung der Dr. Oetker Nahrungsmittel KG in Bielefeld

1992 Erste Staatsprüfung für Lebensmittelchemikerinnen
1993 Zweite Staatsprüfung für Lebensmittelchemikerinnen

Praktika:

1990 Zweiwöchiges Industriepraktikum bei den Vortella Lebensmittelwerken in Preußisch Oldendorf
1992-1993 Praktisches Jahr in den Lebensmitteluntersuchungsämtern Braunschweig und Hannover sowie dem Bedarfsgegenständeuntersuchungsamt Lüneburg

Berufliche Tätigkeiten:

1994-1996 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Geographie und Geoökologie der TU Braunschweig im Sonderforschungsbereich 179 der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen“

seit März 1998 Sales-Managerin bei der Pegasus-Spiele Verlags- und Medienvertriebsgesellschaft mbH in Friedberg (Hess.)